ÜBER DAS

SILICIUMTETRACHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

GUSTAV RAUTER

AUS

EHRENFELD BEI KÖLN AM RHEIN.

DRUCK VON M. DUMONT-SCHAUBERG. KÖLN.

1891.

ÜBER DAS

SILICIUMTETRACHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

GUSTAV RAUTER

AUS

EHRENFELD BEI KÖLN AM RHEIN.

DRUCK VON M. DUMONT-SCHAUBERG. KÖLN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0085

Von der Fakultät angenommen

am 16. December 1891.

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Seubert, Herrn Professor Dr. Lellmann und insbesondere Herrn Professor Dr. Lothar Meyer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir von ihnen während meiner Studienzeit stets bewiesene freundliche Entgegenkommen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über das Siliciumtetrachlorid 9

I. Allgemeines und physikalische Eigenschaften 9

II. Reactionen, bei denen Siliciumchlorid entsteht oder entstehen könnte 15

III. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Elemente und anorganische Verbindungen 19

IV. Einwirkung des Siliciumchlorides auf organische Verbindungen 26

Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über das Siliciumtetrachlorid 29

I. Allgemeines und Reactionen, bei denen Siliciumchlorid entstehen könnte 29

II. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Elemente und von Sauerstoff freie anorganische Verbindungen 31

III. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Sauerstoff enthaltende anorganische Verbindungen 33

auf Oxyde 33

auf Salze 41

IV. Einwirkung des Siliciumchlorides auf organische Verbindungen 45

Schlussbetrachtung 48

Einleitung.

Zwei Elemente ragen unter den übrigen durch die grosse Anzahl ihrer Verbindungen hervor, der Kohlenstoff und das Silicium. Während aber die Verbindungen jenes sehr reactionsfähig sind und in unabsehbarer Zahl von uns dargestellt werden können, sind die des Siliciums meist äusserst beständig gegen chemische Einflüsse und lassen sich nur zum kleinsten Teile künstlich herstellen. Da wir sie zudem meist weder in Lösung, noch in gasförmigem oder flüssigem Zustande kennen, so ist ihr Studium äusserst erschwert. Am leichtesten einer Untersuchung zugänglich ist von allen Verbindungen des Siliciums dessen Tetrachlorid, weshalb ich mich entschloss, dessen Verhalten gegen Reagentien, besonders gegen Oxyde, näher zu studieren.

Als ich nun zum Zwecke meiner Arbeit mich mit der das Siliciumchlorid behandelnden Litteratur zu beschäftigen anfing, so sah ich bald, dass die Angaben der Lehrbücher über diesen Körper sehr lückenhaft sind, und sich die sonstigen Mitteilungen darüber vielfach verstreut und in Abhandlungen aller Art versteckt finden, Abhandlungen, deren Titel es vielfach durchaus nicht erkennen lässt, dass darin sich auch Angaben über das Siliciumchlorid finden. Deshalb erweiterte ich meine Aufgabe dahin, nicht nur eigene Versuche über das Siliciumchlorid anzustellen, sondern auch alles, was bis jetzt über diesen Gegenstand geschrieben worden ist, in seinen Ergebnissen zusammenzustellen und der Beschreibung jener Versuche voranzuschicken, und so ein vollständiges Bild über das Verhalten dieses Körpers in chemischer und physikalischer Hinsicht zu geben. Wo es mir möglich war, habe ich immer die Originalabhandlungen benutzt; nur dann, wenn diese nicht zu erhalten waren, aus zweiten oder dritten Quellen geschöpft. Alle aufgeführten Citate habe ich selbst nachgeschlagen.

Das Siliciumchlorid, dessen ich mich bediente, war meistens aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Nur eine kleine Menge hatte ich selbst dargestellt, und zwar zuerst nach der Methode von Oersted, die durchaus unbefriedigende Ergebnisse lieferte, sodann nach der neuerdings von Gattermann beschriebenen. Diese lieferte eine bedeutend bessere Ausbeute, obschon auch hier der Ertrag noch ziemlich gering war.

Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über das Siliciumtetrachlorid.

I. Allgemeines und physikalische Eigenschaften.

Das **Siliciumtetrachlorid**, auch **Siliciumchlorid**, **Kieselchlorid**, **Chlorsilicium** oder **Chlorkiesel** genannt, das Chloranhydrid der Orthokieselsäure, wurde im Jahre 1823 von Berzelius entdeckt, als er Chlor auf Silicium einwirken liess. (Berz. J. Ber. 4, 91.)

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sehr schnell verdunstet, indem sie zugleich durch die in dieser enthaltene Feuchtigkeit Zersetzung erleidet. Hierbei verbreitet es einen erstickenden Geruch nach Salzsäure und hinterlässt einen Rückstand von Kieselerde. Es reagiert daher sauer.

Seine **Zusammensetzung**, die von Berzelius (Lehrbuch, 1. Aufl. 1, 324) zu 17,3 % Silicium und 82,7 % Chlor bestimmt wurde, ist ferner noch von Pelouze (Compt. rend. 20, 1047), Dumas (Ann. chim. phys. [3] 55, 129), Schiel (Ann. 120, 94) und Gustavson (Ann. chim. phys. [5] 2, 207) untersucht worden. Nach den gegenwärtig angenommenen Atomgewichten, Silicium gleich 28,3 und Chlor gleich 35,37, also $SiCl_4$ = 169,78, beträgt sie 16,67 % Silicium und 83,33 % Chlor. Die eben erwähnte Schreibweise der Formel ist seit den Untersuchungen Friedels und Crafts über die Kieselsäureester allgemein angenommen, nachdem man vorher zwischen SiCl, $SiCl_2$, Si_2Cl_4, $SiCl_3$, $SiCl_4$ und $SiCl_6$ geschwankt hatte.

Über die **Bildungs-** und **Zersetzungswärme** des Siliciumchlorides haben zuerst Troost und Hautefeuille Untersuchungen angestellt (Compt. rend. 70, 252). Sie fanden:

Wärme-Entwicklung bei	Aufs Gramm Silicium
Verbindung von amorphem Silicium mit Sauerstoff	7830 kleine Einheiten.
Verbindung von amorphem Silicium mit Chlor	5630 „ „
Einwirkung von Siliciumchlorid auf sein 140faches Gewicht Wasser	2915 „ „

Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 15, 213) liess bei einer Temperatur von 9° Siliciumchlorid auf das 140fache seines Gewichtes Wasser einwirken und erhielt hierbei als Mittel aus drei Versuchen 69000 Wärme-Einheiten, bezogen aufs Gramm Siliciumchlorid.

Julius Thomsen (Ber. 6, 711) fand, dass bei einer Temperatur von ungefähr +18° C. die beim Lösen eines Moleküles Siliciumchlorid in 3000 Molekülen Wasser entwickelte Wärme +69260 Einheiten betrug.

J. Ogier (Compt. rend. 88, 971) fand die bei Bildung von Äthylsilicat aus Siliciumchlorid und Alkohol gebundene Wärme gleich 11500 Calorieen aufs Molekül.

Die **Dissociationstemperatur** des Siliciumchlorides liegt jedenfalls sehr hoch, da es nach Troost und Hautefeuille (Compt. rend. 75, 1820) selbst bei einer Temperatur, bei der Porzellan zu erweichen beginnt, noch unverändert bleibt.

Seinen **Lichtbrechungs-Exponenten**, bezogen auf die Linie α, β und γ des Wasserstoffspectrums, hat A. Haagen (Pogg. Ann. 131, 123) bestimmt und daraus auch sein **molekulares Brechungsvermögen** berechnet. Er stellte seine Beobachtungen bei +20° an und nahm die Dichte bei dieser Temperatur, d, zu 1,4878, das Molekulargewicht P zu 170 an. Er fand

$$\mu_\alpha = 1{,}4119;\ \mu_\beta = 1{,}4200;\ \mu_\gamma = 1{,}4244,$$

ferner für die Cauchysche Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

$$A = 1{,}4020 \text{ und } B = 0{,}4224.$$

Hieraus berechnete er:

$$\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = 0{,}2768,\ P\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = 47{,}06, \text{ und}$$

$$\frac{A-1}{d} = 0.2702,\ P\frac{A-1}{d} = 45.93.$$

Das **Spectrum** des Siliciums und seiner Halogenverbindungen wurde von Troost und Hautefeuille (Compt. rend. **73**, 621) erhalten, indem sie den Inductionsfunken in einer Atmosphäre von Siliciumchlorid oder Siliciumfluorid und zwischen Siliciumspitzen in der Luft überschlagen liessen. Es breitete sich mit glänzenden Linien in allen Farben, doch mit einer dunkeln Stelle im Anfange des Blaues aus. Dagegen erhielt Salet (Compt. rend. **73**, 1056) durch Verflüchtigung der Siliciumhalogenverbindungen in der Wasserstoffflamme einen schwach gefärbten Lichtkern in Hellgrün und ein Streifenspectrum, das erst beim Einblasen von Luft deutlich wurde. Er führt sämtliche Streifen mit ihrer Wellenlänge an, wobei sich zwischen den verschiedenen Halogenverbindungen eine ziemliche Übereinstimmung zeigt.

Konrad Natterer (Wien. Monatsh. **10**, 612) hat den **Inductionsfunken** durch Siliciumchloriddampf durchschlagen lassen und seine Schlagweite sowie seine ungefähre Helligkeit bestimmt. Ferner beobachtete er bei geringerem Abstande der Elektroden die Länge des an der negativen auftretenden Glimmlichtes.

Die von verschiedenen Beobachtern für den **Siedepunkt** des Siliciumchlorides gefundenen Werte habe ich in nachfolgender Übersicht zusammengestellt, jedoch mit Auslassung einiger zu alter und offenbar ungenauer Angaben:

Sdp. °C.	Druck.	Jahr.	Beobachter.	Quelle.
59	760,08	1847	J. Pierre	Ann. chim. phys. [3] **20**, 26.
59	760	1859	Dumas	Ann. chim. phys. [3] **55**, 183.
56,81	760,0	1863	Regnault	Mém. acad. **26**, 658.
58,0	756	1867	A. Haagen	Pogg. Ann. **131**, 122.
57,57	760	1880	T. E. Thorpe	J. Chem. Soc. **37**, 327.

Carnalley (Melt. and. boil pts. 1, 19) bezeichnet die von Thorpe gefundene Zahl als die zuverlässigste.

Der **Erstarrungspunkt** des Siliciumchlorides ist noch nicht bestimmt worden. Nach einer Privatmitteilung von E. Haase bleibt es, nach im Universitäts-Laboratorium zu Tübingen angestellten Beobachtungen, selbst bei —75° C. noch flüssig. Auf Grund einer durch nachfolgende Tabelle zur Anschauung gebrachten theoretischen Betrachtung, vermute ich den Schmelzpunkt bei ungefähr —102° C.

	Sdp. °C.	d	Smp. °C.
Siliciumjodid	290[a]	170	120[b]
d	137	5	132
Siliciumbromid	153[c]	165	—12[d]
d	95	(5)	(90)
Siliciumchlorid	58	(160)	(—102?)

a) C. Friedel, Compt. rend. **67**, 100.
b) Ebenda: 120,5°.
c) J. Pierre, Ann. chim. phys. [3] **20**, 28: bei 153,36° unter 762,50mm Druck.
d) Ebenda: erstarrt zwischen —12 und —13°.

Die **kritische Temperatur** des Siliciumchlorides liegt nach Mendelejeff (Ann. **119**, 11) gegen 230°.

Sein **specifisches Gewicht** wurde folgender Massen bestimmt:

Sp. Gew.	bei	bez. a. Wasser von	Jahr.	Beobachter	Quelle.
1,523 71	0°	4°	1847	J. Pierre	Ann. chim. phys. [3] **20**, 26.
1,492 76	15°	4°	1860	Mendelejeff	Compt. rend. **51**, 97.
1,522 30	0°	4°		Mendelejeff u. Thorpe	J. Chem. Soc. **37**, 328.
1,500 68	10,98°	4°	1861	Mendelejeff	Ann. **119**, 10.
1,522 66	0°	4°		Mendelejeff u. Thorpe	J. Chem. Soc. **37**, 328.
1,487 8	20°	20°	1867	A. Haagen	Pogg. Ann. **131**, 123.
1,526 44	0°	4°		A. Haagen u. Thorpe	J. Chem. Soc. **37**, 328.
1,402 94	Sdp.	4°	1880	Thorpe	J. Chem. Soc. **37**, 327.
1,521 08	0°	4°			

Den Ausdehnungscoefficienten des flüssigen Siliciumchlorides stellte J. Pierre auf Grund seiner Beobachtungen zwischen + 58,59 und — 32,43° (Ann. chim. phys. [3] **20**, 27) durch folgende Formel dar, worin er das Volumen bei 0° gleich 1 setzte:

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\ 294\ 199\ 069\ t + 0{,}000\ 002\ 184\ 143\ 631\ t^2 + 0{,}000\ 000\ 040\ 864\ 220\ t^3.$$

Ann. **64**, 166, wo diese Formel gleichfalls abgedruckt ist, lautet ihr erstes Glied infolge eines Druckfehlers 1 + 0,001 3... Er giebt ferner folgende Uebersicht über den Unterschied des wahren und des mittleren Ausdehnungscoefficienten:

Temperatur	wahrer Ausdehnungscoefficient	mittlerer Ausdehnungscoefficient	Differenz in %
— 40	0,001 272 135	0,001 272 094	0,00
0	0,001 294 119	0,001 295 141	— 0,08
+ 59	0,001 978 592	0,001 563 537	+ 26,61

Schliesslich giebt er noch, teilweise erst im folgenden Abschnitte, der über das Bromsilicium handelt, ausführliche Tabellen über das Volumen des Siliciumchlorides zwischen — 40 und +59°. In einer späteren Abhandlung (Ann. chim. phys. [3] **33**, 241) giebt er an, dass sich der wahre Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und dem Siedepunkte des Siliciumchlorides um 52,9% vergrössert, und dass der Coefficient der Zusammenziehung bei diesem Punkte, wenn unter normalen Umständen diese Zusammenziehung ihren grössten Wert erreicht hat, 0,001 755 beträgt.

Mendelejeff (Ann. **119**, 10) bestimmte das Volumen des Siliciumchlorides bei 99,9° zu 1,1929 (das Vol. b. 0° = 1), während er es nach der vorhin angeführten Formel zu 1,1919 berechnete. Er fand also, dass sie auch für oberhalb des Siedepunktes liegende Temperaturen Geltung habe.

Thorpe (J. Chem. Soc. **37**, 328) hat ebenfalls eine Formel für das Volumen des Siliciumchlorides bei verschiedenen Temperaturen aus seinen Beobachtungen berechnet:

$$V = 1 + 0{,}001\,330\,946\ t + 0{,}000\,002\,80978\ t^2 + 0{,}000\,000\,002\,156\,57\ t^3.$$

Er giebt dazu eine Tabelle über das Volumen zwischen 0 und +60°.

Er berechnet ferner (J. Chem. Soc. **37**, 371) aus seinen Beobachtungen das **specifische Volumen** des Siliciumchlorides zu 120,80, wobei er sein Molekulargewicht zu 169,48 annimmt. Aus den Beobachtungen Pierres berechnet er es zu 121,48 (J. Chem. Soc. **37**, 377).

Sein **Ausdehnungscoefficient im Dampfzustande** wurde von Troost und Hautefeuille (Compt. rend. **83**, 334) be-

stimmt. Sie fanden den Unterschied zwischen dem nach dem Gesetze von Boyle berechneten und dem beobachteten Dampfvolumen, das sie erhielten, wenn sie den Druck von einer halben auf eine Atmosphäre steigen liessen,

bei 100° —2,07%
„ 180° —0,455%

und für den Ausdehnungscoefficienten

zwischen 100 und 125 den Mittelwert 0,004 49
„ 125 „ 180 „ „ 0,003 99.

Für die **Spannkraft des Dampfes** wurde von Regnault (Mem. acad. 26, 476) aus seinen zwischen —26,22 und +63,30 angestellten Beobachtungen folgende Formel abgeleitet:

$$\log F = a + b\,\alpha^t,$$

worin F die Spannkraft des Dampfes in Millimetern Quecksilber darstellt, a = 4,595 9425, b = —3,328 7708, log b = 0,522 2840, log α = 0,996 5260 —1, t gleich der in °C ausgedrückten Temperatur, vermehrt um 26, ist. Er giebt ferner eine Tabelle über die Spannkraft des Siliciumchloriddampfes zwischen —25 und +65°.

Seine **Dampfdichte** wurde von J. Dumas (Ann. chim. phys. [2] 33, 367) zu 5,9390 bestimmt. Er fand das Gewicht eines Liters des Dampfes, reducirt auf 0° und 760mm Druck gleich 7,7154 g.

V. Regnault (Compt. rend. 36, 687) fand für die Dampfdichte die Zahl 5,86 und berechnete sie (Mém. acad. 26, 318) zu 5,8833.

Seine **specifische Wärme im flüssigen Zustande** beträgt nach Regnault (Mém. acad. 26, 199)

zwischen 0° und 20° 0,190,

ferner (Ann. chim. phys. [3] 9, 349)

zwischen 5° und 10° 0,1914,
„ 10 „ 15 0,1904,
„ 15 „ 20 0,1904.

Nach Ogier (Compt. rend. 88, 972) beträgt sie

zwischen 13 und 50° 0,1995.

Für die **specifische Wärme im Gaszustande** fand Regnault (Mém. acad. 26, 318) folgende Zahlen:

Sp. W. bei const. Druck, dem Gew. nach bez. a. Wasser 0,1522,
„ „ „ „ „ „ Vol. „ „ „ „ 0,7778.

Hieraus berechnet Clausius (Mech. Wärmetheorie 1876 I, 61), indem er bei der Umrechnung von Wasser auf Luft mit 0,2375 dividiert, folgende Zahlen:

Sp. W. bei const. Druck, dem Vol. nach bez. a. Luft 3,27,
„ „ „ „ Vol., „ Gew. „ „ „ Wasser 0,120,
„ „ „ „ „ „ Vol. „ „ „ Luft 4,21.

Er legte hierbei die von Regnault berechnete Dampfdichte 5,8833 zugrunde.

H. Buff (Ann. 115, 307) benutzte die von jenem beobachtete Zahl 5,86 und gelangte zu folgenden Rechnungs-Ergebnissen:

Sp. W. bei const. Vol., dem Vol. nach bez. a. Wasser 0,6720,
„ „ „ „ Druck, „ „ „ „ „ „ 0,7414,
„ „ „ „ „ „ Gew. „ „ „ „ 0,1266.

Die **Verdampfungswärme** des Siliciumchlorides bestimmte Ogier (Compt. rend. 88, 972) zu 37,35 Calorieen für das Gramm bei Atmosphärendruck.

Seine **Capillaritätsconstante** wurde von Mendelejeff bei 15° zu 2,797 und seine **Molekularcohäsion** bei 15° zu 712,3 gefunden (Compt. rend. 51, 97), unter Annahme des Molekulargewichts 170,6 und des specifischen Gewichts bei 15° gleich 1,492 76.

II. Reactionen, bei denen Siliciumchlorid entsteht oder entstehen könnte.

Unmittelbar **aus seinen Elementen** erhielt das Chlorsilicium Berzelius (Berz. J. Ber. 4, 91), als er die Eigenschaften des von ihm entdeckten Siliciums untersuchte. Er erhitzte amorphes Silicium im Chlorstrom, wobei es sich entzündete und fortbrannte (Pogg. Ann. 1, 218). Nach Wöhler (Gm. Kraut, 6. Aufl., 2.1, 761) beginnt auch krystallisiertes Silicium bei schwacher Glühhitze im Chlorstrom zu glimmen und verbrennt zu Siliciumchlorid. Mischt man nach Troost und Hautefeuille (Compt. rend. **70**, 186) zu amorphem Silicium ein wenig amorphen Bors, so entwickelt dieses beim Überleiten von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur soviel Wärme, dass sich auch das Silicium mit dem Chlor verbindet.

Hier mag auch erwähnt werden, dass nach C. Willgerodt (J. pr. Chem. [2] 31, 540) Silicium bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung als **Chlorüberträger** auf Benzol ausübt.

Aus einer 15% Silicium enthaltenden **Legierung von Silicium und Eisen** stellte H. N. Warren (Ber. 22c, 657) Siliciumchlorid dar, indem er sie in einer Retorte im Chlorstrom zur Rotglut erhitzte. Bei Anwendung von Salzsäure

blieb das Eisenchlorid in der Retorte, während das Siliciumchlorid überging.

Das am meisten angewandte Verfahren zur Darstellung des Chlorsiliciums ist das von Oersted (Berz. J. Ber. 6, 119) beschriebene, der **Kieselerde**, mit **Kohle** innig gemischt, in einer glühenden Porzellanröhre mit **Chlor** behandelte. Ebelmen (Ann. chim. phys. [3] 16, 142) giebt an, die Kieselerde müsse künstlich bereitet und in Alkalien löslich sein. Er mischt sie mit dem gleichen Gewicht Lampenruss und formt hieraus mittels Öls haselnussgrosse Kugeln, die er in Holzkohlenstaub rollt und im Tiegel ausglüht. Er erhielt in drei bis vier Stunden 60—80g Chlorid. Thorpe (J. Chem. Soc. 37, 327) glühte den angewandten Kienruss vorher im Chlorstrom. Lothar Meyer (Privatmitteilung) zieht fein gepulverte Holzkohle dem Kienruss und Stärkekleister dem Öle vor.

Nach R. Weber (Pogg. Ann. 112, 619) wirkt vollkommen trocknes **Chlor** auf vollkommen trocknes **Kieseloxyd** auch bei Abwesenheit von Kohle ein. Jedoch erfordert dies Verfahren eine viel höhere Temperatur und giebt nur eine geringe Ausbeute an Siliciumchlorid.

L. Gattermann (Ber. 22, 186) stellte es aus **Chlor** und **Silicium-Magnesium** dar, indem er Magnesiumfeile mit dem vierfachen Gewichte feinen Quarzsandes innig gemengt mit der Gebläseflamme erhitzte, bis unter Erglühen Reaction eintrat, dann eine Röhre zur Hälfte des Querschnitts damit anfüllte und unter mässigem Erhitzen Chlor darüber leitete. Es ist sehr wichtig, den richtigen Hitzegrad einzuhalten, da bei zu hoher Temperatur nicht diese Reaction:

$$SiMg_2 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 2MgCl_2,$$

sondern folgende eintritt:

$$SiMg_2 + 4Cl_2 + 2MgO = SiO_2 + 4MgCl_2.$$

Er erhielt bei Anwendung von 100g Magnesium mit Leichtigkeit 300g Chlorsilicium. Diese Herstellungsweise bietet bedeutende Vorzüge vor der von Oersted angegebenen.

Nach Friedel und Ladenburg (Ann. 143, 121) entsteht aus **Chlor- und Siliciumchloroform** schon bei gewöhnlicher Temperatur Siliciumchlorid, indem zugleich Salzsäure gebildet wird.

Dass sich auch aus **Aluminiumchlorid und Silicium**, wenigstens für Augenblicke und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, Siliciumchlorid bilden könne, scheint aus den Beobachtungen von P. Hautefeuille und A. Perry und von Troost und Hautefeuille (Compt. rend. 100, 1221) hervorzugehen, die beobachteten, dass mit Aluminium verbundenes Silicium

bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 1300° fest, bei 440° flüchtig ist. Auch haben C. Friedel und L. Roux (Compt. rend. **100**, 1191) Aluminiumchlorid im Wasserstoffstrome über metallisches Aluminium geleitet und beobachtet, dass bei dessen Schmelztemperatur und sogar schon darunter sich an den kälteren Teilen des Rohres Aluminiumchlorid, näher am Metalle aber eine Aluminium, Silicium und Chlor enthaltende Masse absetzte, der sie dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrome das beigemengte Aluminiumchlorid entzogen.

Nach Gay-Lussac und Thénard (Gm. Kraut, 6. Aufl. **1.2**, 423) werden Chlormetalle, die durch Erhitzen für sich nicht zerlegbar sind, z. B. die **Alkalichloride**, **Silber-** oder **Quecksilberchlorid**, bei Abschluss aller Feuchtigkeit auch nicht zerlegt durch Weissglühen **mit Siliciumchlorid**. Ebenso fand Schönbein (Pogg. Ann. **78**, 520), dass Chlorkalium und Chlornatrium mit irgend einer Bromkalium oder Jodkalium zersetzenden Substanz gemengt, selbst bei starker Erhitzung kein Chlor fahren lassen, und dass Siliciumoxyd bei Abschluss der Luft nicht einmal Jodkalium in höheren Temperaturen zu zerlegen vermag.

Dagegen wird nach L. Troost und P. Hautefeuille (Compt. rend. **75**, 1819) **Kieselerde** und **Porzellan** von **Borchlorid** angegriffen. Sie liessen dessen Dampf bei heller Rotglut durch ein innen nicht glasiertes Porzellanrohr, das mit Stücken von nicht glasiertem Porzellan gefüllt war, hindurchgehen und erhielten Siliciumchlorid, Aluminiumchlorid, Kieselerde und Aluminiumborat. Nahmen sie glasiertes Porzellan, so wurde dieses nicht so leicht angegriffen; es entstand hierbei noch ein Aluminium-Kalium-Doppelchlorid. Bei Anwendung reiner Kieselerde erhielten sie Siliciumchlorid und Boroxyd.

Lothar Meyer und R. Wilkens (Ber. **20**, 683) leiteten bei der Hitze des Glaserschen Ofens **Tetrachlorkohlenstoff** über **Kieselerde**, ohne eine Bildung von Siliciumchlorid zu beobachten. Dagegen gibt E. Demarcay (Compt. rend. **104**, 111) an, dass sich bei dunkeler Rotglut hierbei eine Spur Siliciumchlorid bilde, während der Vierfach-Chlorkohlenstoff unter Bildung kohliger Producte fast vollständig zersetzt werde.

Phosphorchlorid zersetzt **Kieselerde** nach Daubrée (Ann. **80**, 222) bei heller Rotglut unter Bildung von Chlorsilicium. R. Weber (Pogg. Ann. **107**, 375) fand, dass bei starker Glühhitze amorphe Kieselerde, feines Quarzpulver, fein geschlämmter **Feldspat** und **Granat** durch Phosphorpentachlorid zersetzt werden; sogar die **Glas**röhren, in denen er

diese Versuche vornahm, wurden etwas angegriffen. Hierbei bildete sich stets Phosphoroxychlorid.

Nach E. Baudrimont (Gm. Kraut. 6. Aufl., 2.1. 761) entwickelt ein Gemenge von **chlorsaurem Kalium** und **Siliciumchlorid** über 360° ausser Sauerstoff und Chlor einen weissen Rauch, den er für Siliciumchlorid hält, eine gewiss unbegründete Vermutung.

Schliesslich leitete E. Reynolds (J. Chem. Soc. 55, 478) trockene **Salzsäure** in eine Lösung von **Siliciumtetraanilid** in Benzol, wodurch salzsaures Anilin ausfiel, während das zugleich entstehende Siliciumchlorid in Benzol gelöst blieb:

$$Si(NHC_6H_5)_4 + 8HCl = 4C_6H_5NH_3Cl + SiCl_4.$$

Ausser nach diesen synthetischen Methoden entsteht Siliciumchlorid auch durch Zerfall anderer, Silicium und Chlor enthaltender Verbindungen. So fanden Troost und Hautefeuille (Ann. chim. phys. [5] 7, 456), dass sich **Siliciumhexachlorid**, Si_2Cl_6, in geschlossenen Gefässen schon bei 350° in Silicium und Tetrachlorid zu zersetzen beginnt, und dass diese Zersetzung bei 800° vollendet ist, während es unzersetzt bleibt, wenn man es rasch auf 1000° erhitzt.

Als Buff und Wöhler (Ann. 104, 96) **Siliciumchloroform** durch ein glühendes Rohr leiteten, zerfiel es in Siliciumchlorid, Salzsäure und Silicium. Auch erhielten sie bei der Darstellung von Siliciumchloroform aus Silicium und Salzsäure bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gesteigert wurde, zugleich immer etwas Siliciumchlorid. Friedel und Ladenburg (Ann. 143, 119), die nach der von jenen gegebenen Vorschrift Siliciumchloroform darstellten, erhielten zum grössten Teile Siliciumchlorid. C. Pape (Ann. 222, 358) gibt an, dass man bei jenem Verfahren die Glühhitze vermeiden müsse, da sonst nur Siliciumchlorid entstehe.

Siliciumoxychlorid, Si_2OCl_6, zersetzt sich nach Troost und Hautefeuille (Compt. rend. 74, 111) beim Hindurchgehen durch ein mit Porzellanstücken gefülltes erhitztes Rohr unter Bildung von Siliciumchlorid und an Sauerstoff reicheren Oxychloriden. Die Reaction vollzog sich bei einer Temperatur, bei der das Siliciumchlorid noch nicht merklich von Sauerstoff zersetzt wird.

Alles Siliciumchlorid, das unter Anwendung von freiem Chlor dargestellt ist, enthält ziemliche Mengen davon aufgelöst, weshalb es zur Reinigung mit Quecksilber geschüttelt werden muss.

III. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Elemente und anorganische Verbindungen.

Wasserstoff lässt nach der Angabe von Friedel und Ladenburg (Compt. rend. 68, 921) aus Siliciumchlorid in der Glühhitze eine kleine Menge Siliciumchloroform entstehen, wogegen C. Pape (Inaug.-Diss. Kiel 1882, 10), selbst als er den Wasserstoff durch Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf fein verteiltes glühendes Eisen im Entstehungszustande anwandte, keine Veränderung des Siliciumchlorides wahrnehmen konnte.

Berzelius (Pogg. Ann. 1, 219) fand, dass Chlorsilicium über **Kalium** abdestilliert werden kann, ohne Veränderung zu erleiden, dass dagegen Kalium, im Chlorsiliciumdampfe erhitzt, sich entzündet und zu Kieselkalium und Chlorkalium verbrennt, eine Reaction, die er zur Darstellung von Silicium zu benutzen vorschlägt.

Kaliumamalgam wirkt nach Oersted (Berz. J. Ber. 6, 120) nicht auf Siliciumchlorid ein.

Ebenso wie das Kalium verhält sich das **Natrium**, das nach Friedel und Crafts (Ann. 136, 204) bei 200° noch nicht von Chlorsilicium angegriffen wird, nach H. Sainte-Claire Deville jedoch sich bei Rotglut damit umsetzt (Ann. chim. phys. [3] 49, 73), was er zur Darstellung von reinem Silicium anzuwenden empfiehlt.

Die Einwirkung von Siliciumchlorid auf aromatische Chloride bei Gegenwart von Natrium wird im folgenden Teile dieser Abhandlung beschrieben werden.

Kupfer übt nach C. Pape (Inaug.-Diss. Kiel 1882, 11), wenn man in der Glühhitze im Wasserstoffstrom Siliciumchlorid darüber leitet, keine Einwirkung darauf aus.

Silber vermag nach Friedel und Ladenburg (Compt. rend. 68, 921) das Siliciumchlorid in der Hitze zu Silicium zu reduzieren.

A. Schmidt (Inaug.-Diss. Tübingen 1891, 42), leitete Chlorsilicium bei dunkeler Rotglut über **Magnesium** und erhielt Chlormagnesium, Siliciummagnesium und Silicium.

Nach Friedel und Crafts (Ann. 136, 204) wird **Zink** bei 200° von Siliciumchlorid noch nicht angegriffen. Nach Friedel und Ladenburg (Compt. rend. 68, 921) entsteht durch die Einwirkung dieser beiden Körper aufeinander in der Hitze Silicium. N. Beketoff (Ann. 110, 374) leitet

Wasserstoff, Siliciumchlorid und Zinkdampf durch eine Porzellanröhre, wodurch er krystallisiertes Silicium erhielt.

Auch **Aluminium** vermag das Siliciumchlorid zu reduzieren. H. Sainte-Claire Deville (Compt. rend. **42**, 50) leitete bei heller Rotglut im Wasserstoffstrom Siliciumchlorid über Aluminium und erhielt Silicium in regulären Krystallen und Aluminiumchlorid. Dieselbe Umsetzung erzielten C. Friedel und L. Roux schon bei dunkeler Rotglut (Compt. rend. **100**, 1193). Über den Zustand des dabei erhaltenen Siliciums geben sie nichts an.

Als L. Troost und P. Hautefeuille (Ann. chim. phys. [5] **7**, 456) Siliciumchloriddampf über geschmolzenes **Silicium** streichen liessen, so verflüchtigte sich bei sehr schnellem Gasstrome, wobei also die Abkühlung der Zersetzungsproducte eine sehr rasche war, etwas Silicium, unter gleichzeitiger Bildung der Chloride Si_2Cl_6 und $SiCl_2$. Bei sehr langsamem Gasstrome erhielten sie fast nur Silicium: es gelang ihnen sogar, ohne Anwendung eines Gasstromes, nur in einer Atmosphäre von Siliciumchlorid, Silicium zu verflüchtigen. Diese Verflüchtigung ist aber nur eine scheinbare, da sich zunächst aus dem Silicium und dem Tetrachlorid jene niederen Chloride bilden, die nur bei der von ihnen angewandten, dem Erweichungspunkte des Porzellanes nahe liegenden, und bei niederer Temperatur Bestand haben, während sie bei Rotglut ein sehr heftiges Bestreben zeigen, in Tetrachlorid und Silicium zu zerfallen. So erklärt es sich auch, dass eine begrenzte Menge Chlorid hinreicht, eine unbegrenzte Menge Silicium zu verflüchtigen. Auf dieselben Ursachen dürfte wohl die Beobachtung von Hautefeuille und A. Perrey (Compt. rend. **100**, 1220) zurückzuführen sein, die Aluminiumchlorid über in einer Glasröhre auf 440° erhitztes käufliches Aluminium leiteten und an den kälteren Stellen einen amorphen, bald als Spiegel, bald als Pulver auftretenden Niederschlag erhielten, der hauptsächlich aus Silicium bestand, jedoch eine ziemliche Menge Eisen und einige Prozente Aluminium enthielt.

Stickstoff scheint keinen Einfluss auf Siliciumchlorid auszuüben, da Friedel und Ladenburg, die trockene Luft und Siliciumchlorid durch ein zum Weissglühen erhitztes Rohr leiteten (Ann. **147**, 361), nur von der Bildung von Chlor und Silicium-Oxychlorid, aber nichts von etwa entstandenen Silicium-Stickstoffverbindungen berichten.

Sauerstoff vermag das Siliciumchlorid bei höherer Temperatur oder unter dem Einflusse des Inductionsfunkens zu zerlegen. Troost und Hautefeuille fanden (Bull. soc.

chim. [2] 35, 360), dass bei heller Rotglut Sauerstoff mit Siliciumchlorid eine Reihe von Oxychloriden und schliesslich Siliciumoxyd bildet. Sie liessen ferner (Ann. chim. phys. [5] 7, 456) durch ein Gemenge von Siliciumchlorid und Sauerstoff eine grosse Zahl von Inductionsfunken schlagen, wobei sie dieselben Producte beobachteten. Friedel und Ladenburg (Ann. 147, 361) erhielten, als sie Siliciumchlorid, mit trockener Luft gemengt, durch ein weissglühendes Rohr streichen liessen, fast doppelt soviel Oxychlorid, als wenn sie keine Luft beigemengt hatten. Dieser Versuch wird später, beim Verhalten des Siliciumchlorides gegen Silicate, noch ausführlicher besprochen werden. Das bei allen diesen Umsetzungen hauptsächlich entstehende Oxychlorid hat die Zusammensetzung eines Chloranhydrides der sechsbasischen Dikieselsäure, Si_2OCl_6.

Eisen wird nach C. Pape (Inaug.-Diss., Kiel 1882, 12) in der Rotglut von einem Strome von Siliciumchlorid und Salzsäure vollständig in Eisenchlorür verwandelt, wobei jedoch das Siliciumchlorid gar nicht angegriffen wird.

Wasser, und zwar mit Leichtigkeit schon der Wasserdampf der Luft, zersetzt das Siliciumchlorid unter Bildung von Kieselsäure und Salzsäure. Die Menge der hierbei entwickelten Wärme wurde schon oben mitgeteilt. Nach Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 15, 213) kann man fast sämtliches bei dieser Umsetzung entstehendes Kieseloxyd in Lösung halten, wenn man jede beträchtliche Erwärmung an der Eingussstelle vermeidet, indem man das Siliciumchlorid nur allmählich zugiebt und stetig umrührt. Langlois und Commaille (Ann. chim. phys. [3] 52, 332) leiteten Siliciumchloriddampf bei gewöhnlicher Temperatur in einen Cylinder, auf dessen Boden sich Wasser befand. In Berührung mit diesem entstand gelatinöse, in Berührung mit der Luft feste Kieselerde. Letztere erhielten sie allein, als sie feuchte Luft und Siliciumchlorid zusammen in ein Gefäss einleiteten. Die entstandene Kieselsäure setzte sich an den Wänden in Lamellen ab, die einen glatten Bruch zeigten und die Eigenschaften des Hydrophanes besassen; feucht waren sie klar, trocken trübe. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $Si_9O_{14}(OH)_8$.

Daubrée (Compt. rend. 29, 229) liess Wasserdampf und Siliciumchlorid bei heller Rotglut aufeinander einwirken und erhielt hierbei einige Male an den nicht über 300° heissen Teilen des Gefässes einen Absatz von Kieseloxyd von muscheligem Bruche. Auf der warzenförmigen Oberfläche waren hier und da kleine dreieckige Krystallflächen sichtbar.

Friedel und Ladenburg (Compt. rend. 66, 542) suchten durch Einwirkung einer sehr geringen Menge Wassers auf Siliciumchlorid Silicium-Oxychloride darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

A. Ladenburg (Ber. 3, 305) benutzte Siliciumchlorid, um aus Essigäther die letzten Spuren von Wasser zu entfernen.

Über den Einfluss des Siliciumchlorides auf Alkohole bei Gegenwart von Wasser wird im folgenden Teile gehandelt werden.

Das Verhalten des Siliciumchlorides gegen **mineralbildende Oxyde** untersuchte Daubrée (Compt. rend. 39, 135), indem er dessen Dampf bei Rotglühhitze darüber leitete. Er erhielt so die Metallchloride und Siliciumoxyd, das entweder in freiem Zustande als Quarz auftrat oder sich mit einem Überschusse der Basen zu kleinen, aber schön ausgebildeten Silicatkrystallen vereinigte. Er erhielt so Wollastonit, Chrysolith, Disthen, Diopsid, Feldspat, Willemit, Idokras, Granat, Phenakit, Smaragd, Euklas, Zirkon, Eisen- und Magnesium-Eisen-Turmaline, hat also folgende Oxyde angewandt: Natron, Kali, Beryllerde, Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, Borsäureanhydrid, Thonerde, Zirkonoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul. Um den für das Silicium nötigen Sauerstoff zu gewinnen, wandte er eines der Oxyde im Überschuss an oder gab Kalk zu.

Troost und Hautefeuille (Compt. rend. 75, 1820) fanden, dass Siliciumchlorid bei heftiger Rotglut amorphe oder krystallisierte **Thonerde** unter Bildung von Aluminiumchlorid und amorphem Silicate, **Zirkonerde** unter Bildung von Zirkonchlorid neben amorphem Silicate. **Titandioxyd** dagegen nicht angreift.

Friedel und Ladenburg (Compt. rend. 66, 542) liessen Siliciumchlorid auf erhitztes **Bleioxyd** einwirken und erhielten unter lebhafter Feuererscheinung Bleichlorid und Bleisilicat. Siliciumoxychlorid wurde nicht gebildet. Beim Überleiten von Siliciumchlorid über **Phosphorpentoxyd** bei starker Hitze erhielten sie Phosphoroxychlorid. Eine gleichzeitige Bildung von Siliciumoxychlorid vermuteten sie zwar, ohne sie jedoch nachweisen zu können.

Salpetrigsäureanhydrid absorbiert nach R. Weber (Pogg. Ann. 118, 478) eine geringe Menge von Chlorsilicium, die es jedoch beim Erwärmen wieder abgiebt, und verhält sich im übrigen dagegen völlig indifferent.

Aus **Schwefeltrioxyd** und Siliciumchlorid erhielt Gustavson (Ber. 6, 11) Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$.

Die Einwirkung des Siliciumchlorides auf **Silicate** untersuchten Friedel und Ladenburg. Zunächst leiteten sie es (Ann. 147, 360) über geschmolzenes Natronwasserglas, wobei sie einen bedeutenden Verlust an Siliciumchlorid erlitten und die Entstehung eines Oxychlorides nicht nachweisen konnten. Sie nehmen an, das Wasserglas habe freies Alkali enthalten, das sich mit dem Siliciumchlorid zu kieselsaurem Natrium und Chlornatrium umgesetzt habe.

Sie leiteten ferner durch eine leere oder mit Feldspatstücken gefüllte Porzellanröhre, die sie fast bis zum Schmelzen jenes Minerals erhitzten, Siliciumchlorid, das sich dadurch zum Teile in das Oxychlorid Si_2OCl_6 verwandelte. Die Röhre und der Feldspat wurden sichtbar angegriffen, und es zeigten sich Tropfen von geschmolzenen Alkalichloriden. Sie glaubten daher, dass der Sauerstoff des Oxychlorides von dem Feldspate und dem Porzellane geliefert werde. Liessen sie jedoch trockene Luft mit Siliciumchlorid gemengt durch ein weissglühendes Rohr streichen, so traten grosse Mengen von freiem Chlor auf und die Ausbeute an Oxychlorid war fast doppelt so gross. Sie sind nun der Ansicht, dass im ersteren Falle die Zersetzung des Siliciumchlorides durch die noch im Rohre befindlichen Mengen von Sauerstoff eingeleitet werde, dass das dabei entstehende Chlor das Porzellan und den Feldspat angreife und so deren weiterer Zersetzung durch das Siliciumchlorid den Weg bahne.

Zu ganz anderen Ergebnissen gelangten Troost und Hautefeuille, die zunächst (Compt. rend. 73, 568) die Wirkung des Inductionsfunkens auf ein Gemenge von Siliciumchlorid, Dikieselsäurehexachlorid und Sauerstoff beobachteten und hierbei mehrere neue Oxychloride erhielten. Sie stellten ihre Versuche so an, dass die Gefässwandungen nicht angegriffen wurden, und betonen, dass ihrer Ansicht nach nur der freie Sauerstoff zur Bildung der Oxychloride mitwirke. Ferner fanden sie (Compt. rend. 75, 1820), dass reines Siliciumchlorid weder auf die Masse des Porzellanes noch auf dessen Glasur einwirke, selbst bei einem Hitzegrade nicht, bei dem schon das Porzellan zu erweichen beginne.

Nitrosylchlorid verhält sich nach R. Weber (Pogg. Ann. 118, 478) in chemischer Beziehung durchaus indifferent gegen Chlorsilicium, von dem es nur in geringer Menge absorbiert und beim Erwärmen unverändert wieder entlassen wird.

Concentrirte Schwefelsäure giebt nach Serullas (Gm. Kraut, 6. Aufl., 2.1, 763) mit Chlorsilicium Kieselsäure und Salzsäure.

Sulfurylhydroxylchlorid wirkt nach Clausnizer (Ann. 196, 296), mit Siliciumchlorid im Rohr auf 170° erhitzt, nicht darauf ein. Es fand nur, je nach der Temperatur, in wechselndem Verhältnisse eine teilweise Lösung der beiden Substanzen in einander statt.

Auf **Ammoniak** scheint das Siliciumchlorid, je nach den Versuchsbedingungen, in verschiedener Weise einzuwirken. Zunächst beschrieb Persoz (Ann. chim. phys. [2] 44, 317) die Verbindung $SiCl_4(NH_3)_6$, eine weisse unschmelzbare Masse, die er durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchlorid bei Luftabschluss über Quecksilber erhalten hatte. Die beiden Körper wirken nach ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufeinander ein. Dann giebt P. Schützenberger an (Compt. rend. 89, 644), dass er Ammoniak in Siliciumchlorid bis zur Sättigung eingeleitet und dieses dadurch unter Freiwerden von Wärme und ohne Entwickelung eines Gases in ein weisses Pulver verwandelt habe, das bei dunkeler Rotglut im Wasserstoffstrome viel Salmiak abgab unter Hinterlassung eines nach der etwas ungewöhnlichen Formel $Si_8N_{10}Cl_3H$ zusammengesetzten Rückstandes. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Siliciumchlorid geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$8SiCl_4+39NH_3 = Si_8N_{10}Cl_3H29NH_4Cl.$$

Erhitzte er den Glührückstand sehr lange in einem Ammoniakstrom bei lebhafter Rotglut, so erhielt er einen Körper Si_2N_3H nach der Gleichung:

$$Si_8N_{10}Cl_3H+5NH_3 = 4Si_2N_3H+3NH_4Cl.$$

Die Summe beider Gleichungen ist dann:

$$2SiCl_4+11NH_3 = 8NH_4Cl+Si_2N_3H.$$

Nach A. Harden (J. Chem. Soc. 51, 40) findet bei Einleitung von Ammoniak in Siliciumchlorid eine heftige Reaction statt, unter Bildung von Salmiak und einem Stickstoffsilicium. L. Gattermann erhielt nach einer vorläufigen Mitteilung (Ber. 22, 194) aus Siliciumchlorid und Ammoniak eine nach der Formel $Si(NH_2)_4$ oder $NSiNH_2$ zusammengesetzte unschmelzbare weisse Substanz. A. Besson (Compt. rend. 110, 240) fand dagegen die vorhin erwähnten Beobachtungen von Persoz bestätigt.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff. PH_3, wird nach A. Besson (Compt. rend. 110, 241) bei gewöhnlicher Temperatur von Siliciumchlorid nicht absorbiert. Bei $-23°$ werden 20 Volumina absorbiert, die unverändert wieder abgegeben werden, wenn die Temperatur auf $+20°$ gestiegen ist. Bei $-50°$ werden etwas mehr als 40 Volumina aufgenommen, offenbar unter

Bildung der Verbindung $SiCl_4(PH_3)_2$, die auch bei -60^0 noch flüssig bleibt. Unter dem Drucke von 20 Atmosphären bei $+10^0$ entstehen im Apparate von Cailletet aus Phosphorwasserstoff und einer kleinen Menge Siliciumchlorid kleine, stark lichtbrechende Krystalle, die verschwinden, wenn der Druck auf 15 Atmosphären sinkt. Bei 0^0 erscheinen die Krystalle unter 15 Atmosphären Druck und verschwinden bei 10 Atmosphären. Bei -23^0 erscheinen sie bei 5 Atmosphären und bleiben nach Aufhebung des Druckes. Bei -35^0 bilden sie sich unter gewöhnlichem Drucke. Ihre Zusammensetzung liess sich nicht ermitteln.

Siliciumchlorid und **Schwefelwasserstoff** wirken nach Pierre (Ann. chim. phys. [3] **24**, 288) bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander ein. Leitete er aber beide bei heller Rotglut durch eine Röhre, so erhielt er einen Körper, für den er die Zusammensetzung $Si_3S_2Cl_8$ annahm, von dem jedoch Friedel und Ladenburg (Compt. rend. **64**, 1295) nachwiesen, dass ihm die Formel $SiCl_3SH$ zukomme. Er ist also das Trichlorid der Orthothiokieselsäure. Durch Einwirkung von **Selenwasserstoff** auf Siliciumchlorid versuchte Uelsmann (Gm. Kraut, 6. Aufl., **2,1**, 767) vergeblich die entsprechende Selenverbindung zu erhalten.

Chlorwasserstoff übt keine Einwirkung auf Siliciumchlorid aus, wie aus den bei Weissglühhitze angestellten Beobachtungen von Friedel und Ladenburg (Compt. rend. **66**, 542), sowie aus denjenigen von C. Pape (Indiss. Kiel 1882, 12) hervorzugehen scheint.

Goldchlorid wird nach L. Lindet (Compt. rend. **101**, 1492) von Siliciumchlorid in der Hitze gelöst und beim Erkalten in schönen Krystallen wieder ausgeschieden, ohne dass jedoch ein chemischer Umsatz stattfände.

G. Gustavson (Ann. chim. phys. [5] **2**, 200) hat durch 60 und 66 Tage lang fortgesetztes Erhitzen von Siliciumchlorid und **Bromkohlenstoff** in äquivalenten Mengen auf 150—155° im Durchschnitt 12,46% Umsetzung erhalten nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + CBr_4 = SiBr_4 + CCl_4.$$

Nach P. Hautefeuille (J. Ber. **1867**, 173) wird Siliciumchlorid von **Jodwasserstoff** erst bei einer Temperatur von mehr als 440^0 angegriffen. Er leitete ein Gemisch von Siliciumchloriddampf, Wasserstoff und ein wenig Joddampf durch eine dunkelrot glühende Röhre und erhielt so ein Siliciumchlorojodid, das er jedoch nicht isolieren konnte. A. Besson (Compt. rend. **112**, 611) erhielt bei genügendem Überschusse

von Jodwasserstoff in der Rotglühhitze die Verbindungen $SiCl_3J$, $SiCl_2J_2$, vermutlich auch $SiClJ_3$, aber kein SiJ_4.

IV. Einwirkung des Siliciumchlorides auf organische Verbindungen.

Durch Einwirkung von **Holzgeist** auf Siliciumchlorid konnte Ebelmen (Ann. chim. phys. [3] **16**, 157) nur schmutzige Destillationsproducte erhalten. Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [4] **9**, 35) zeigten dann, dass nur äusserst sorgfältig gereinigter Holzgeist ein reines Product giebt, und erhielten in der Kälte die unter Wärmebindung entstehenden Körper $Si(OCH_3)_4$, Tetramethylsilicat, und $Si_2O(OCH_3)_6$, Hexamethyldisilicat. Die Entstehung des letzteren schreiben sie einem dem Holzgeist immer noch anhaftenden Wassergehalte zu. Sie erhielten ferner noch ein Trimethylchlorsilicat, ein Dimethyldichlorsilicat und ein Methyltrichlorsilicat, indem sie bei 150—220° folgenden Gleichungen entsprechend verfuhren:

$$3Si(OCH_3)_4 + SiCl_4 = 4SiCl(OCH_3)_3$$
$$2SiCl(OCH_3)_3 + SiCl_4 = 3SiCl_2(OCH_3)_2$$
$$SiCl_2(OCH_3)_2 + SiCl_4 = 2SiCl_3(OCH_3).$$

Durch Einwirkung von **Äthylalkohol** auf Siliciumchlorid in der Kälte erhielt Ebelmen (Ann. chim. phys. **3**, **16**, 144) Tetraäthylsilicat. Wie er angiebt, ist dies das erste Beispiel einer unter Wärmebindung verlaufenden wahren chemischen Reaction. Die Menge der hierbei gebundenen Wärme ist bereits im Anfange dieser Abhandlung mitgeteilt worden. Setzte er dem Alkohol die halbe Anzahl von Molekulargewichten Wasser zu, so erhielt er Diäthylsilicat, $SiO(OC_2H_5)_2$. Ausserdem glaubt er noch ein Diäthyldisilicat, $Si_2O_3(OC_2H_5)_2$, erhalten zu haben. Liess er Tetraäthylsilicat, das noch etwas Kieselchlorid enthielt, oder mit einem Überschusse von Siliciumchlorid versetzten Alkohol an der feuchten Luft stehen, so trocknete das Gemisch zu einer durchscheinenden Masse ein, die mehrere Monate lang einen starken Salzsäuregeruch ausgab und schliesslich ihre Durchsichtigkeit verlor, diese aber beim Einlegen in Wasser wieder erhielt. Sie war also zu Hydrophan geworden, den man durch Zufügen von färbenden Substanzen, wie Goldchlorid, Kupferchlorid, Pflanzenfarben, zu der Masse in schönen Farben erhalten kann.

Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [4] **9**, 11) erhielten in der Wärme Triäthylchlorsilicat, Diäthyldichlorsilicat, Äthyltrichlorsilicat nach folgenden Gleichungen:

$$3Si(OC_2H_5)_4 + SiCl_4 = 4SiCl(OC_2H_5)_3$$
$$Si(OC_2H_5)_4 + SiCl_4 = 2SiCl_2(OC_2H_5)_2$$
$$Si(OC_2H_5)_4 + 3SiCl_4 = 4SiCl_3(OC_2H_5)$$
$$SiCl_2(OC_2H_5)_2 + SiCl_4 = 2SiCl_3(OC_2H_5)$$
$$SiCl(OC_2H_5)_3 + SiCl_4 = SiCl_3(OC_2H_5).$$

Ferner erhielten sie bei Einwirkung von Alkohol auf Siliciumchlorid in geringer Menge, bei Anwendung eines Alkoholes von geeignetem Wassergehalte aber fast ausschliesslich Hexaäthyldisilicat:

$$2SiCl_4 + 6C_2H_5OH + H_2O = Si_2O(OC_2H_5)_6 + 8HCl.$$

Diäthylsilicat und Diäthyldisilicat konnten sie nicht erhalten.

Bei Einwirkung von **Propylalkohol** auf Siliciumchlorid (Ber. 6, 821) erhielt Cahours Tetrapropylsilicat, Dipropyldichlorsilicat und Tripropylchlorsilicat.

Bei Anwendung von **Gärungsbutylalkohol** erhielt er (Compt. rend. 77, 1406) Tetrabutylsilicat, worauf Siliciumchlorid, wahrscheinlich unter Bildung von Chlorsilicaten, weiter einwirkte.

Aus **Fuselöl** und Siliciumchlorid erhielt Ebelmen (Ann. chim. phys. [3] 16, 155) unter ganz denselben Umständen wie bei der entsprechenden Äthylverbindung Tetraamylsilicat. Ein Diamylsilicat und ein Diamyldisilicat konnte er nicht erhalten.

A. Martini und A. Weber (Ber. 16, 1252) erhielten beim Erhitzen von überschüssigem Phenol mit Siliciumchlorid Tetraphenylsilicat, ebenso aus **p-Kresol** Tetra-p-kresylsilicat. Ihre Versuche wurden von J. Hertkorn (Ber. 18, 1679) fortgesetzt, der ausser jenen Producten auch durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Tetraphenylsilicat noch Zwischenproducte, Triphenylchlorsilicat und Diphenyldichlorsilicat erhalten zu haben glaubt. Sodann stellte er nach dem nämlichen Verfahren noch die Tetrasilicate folgender Verbindungen dar: **o-Kresol, m-Kresol, o-Xylol, p-Xylol, Isobutylphenol, Isoamylphenol, Thymol, Carvacrol, Menthol, α-Naphtol, β-Naphtol.**

Essigsäure und **Essigsäureanhydrid** wirken nach Friedel und Ladenburg (Ann. 145, 175) in folgender Weise auf Siliciumchlorid ein:

$$SiCl_4 + 4CH_3COOH = 4HCl + SiO_4(COCH_3)_4$$
$$SiCl_4 + 4(CH_3CO)_2O = 4CH_3COCl + SiO_4(COCH_3)_4.$$

Um dies Kieselessigsäureanhydrid zu erhalten, erhitzten sie ein Gemenge von Siliciumchlorid, Essigsäure und deren Anhydrid. Es ist eine weisse Masse, die sich zwischen 160 und 170° unter Braunfärbung zersetzt. Bei Anwendung von wasserhaltiger Essigsäure erhielten sie eine gallertartige Masse.

Essigäther wirkt nach A. Ladenburg (Ber. 3, 305) auf Siliciumchlorid nicht ein. Er benutzte es, um jenem die letzten, sonst kaum wegzubringenden Spuren von Wasser zu nehmen.

Auf **Benzol** scheint Siliciumchlorid nach den Angaben von Emerson Reynolds (J. Chem. Soc. 55, 474) nicht einzuwirken, dagegen in allen Verhältnissen damit mischbar zu sein.

A. Harden (J. Chem. Soc. 51, 40) erhielt durch Einwirkung von vier Molekulargewichten **Anilin** auf Siliciumchlorid in Benzollösung Dichlorsiliciumdianilid:

$$SiCl_4 + 4C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5NH_3Cl + SiCl_2(NHC_6H_5)_2.$$

Mit **o-Toluidin**, **Isoxylidin** und **β-Naphtylamin** erhielt er jenem genau entsprechende Verbindungen. Verbindungen mit sekundären Aminen, wie mit **Diphenylamin**, konnte er nicht in reinem Zustande erhalten. Von den tertiären Aminen wandte er zwei Molekulargewichte Amin auf ein Molekulargewicht Siliciumchlorid an und erhielt so mit **Pyridin** Pyridinsiliciumchlorid, $SiCl_4(C_5H_5N)_2$, und mit **Chinolin** Chinolinsiliciumchlorid, $SiCl_4(C_9H_7N)_2$.

Emerson Reynolds (J. Chem. Soc. 55, 474) untersuchte ebenfalls die Einwirkung des Siliciumchlorides auf **Anilin** in Benzollösung. Er erhielt Siliciumtetraanilid, $Si(NHC_6H_5)_4$. Eine entsprechende Verbindung erhielt er auch mit **p-Toluidin**, **o-Toluidin**, **α-Naphtylamin**, **β-Naphtylamin**.

Mit **Phosphenylchlorid**, $PCl_2C_6H_5$, ist Siliciumchlorid nach den Beobachtungen von H. Köhler (Ber. 13, 1626) in allen Verhältnissen mischbar, ohne dass jedoch weder in der Wärme, noch bei Abkühlung bis auf —17° eine Einwirkung stattfindet.

Auf **Phenylchlorid** und **Natrium** wirkt Siliciumchlorid nach A. Polis (Ber. 18, 1540; 19, 1015) unter Bildung von Chlornatrium und Tetraphenylsilicium ein, einer Verbindung, die selbst bei vierundzwanzigstündigem Erhitzen mit Siliciumchlorid auf 330° unverändert bleibt.

A. Michaelis (Ber. 22, 242) erhielt sie später auch, als er Benzchlorür, das mit etwas Siliciumchlorid verunreinigt war, bei Gegenwart von Natrium auf Phenylchlorid einwirken liess.

A. Polis (Ber. 18, 1540; 19, 1021) erhielt ferner mit **p-Bromtoluol** und **Natrium** Siliciumtetra-p-tolyl, mit **Benzylchlorid** und **Natrium** Siliciumtetrabenzyl und mit **m-Bromtoluol** und **Natrium** Siliciumtetra-m-tolyl.

Aus Siliciumchlorid und **Rhodanblei** entsteht nach P. Miquel (Bull. soc. chim. [2] 25, 501) in der Kälte oder bei gelinder Hitze Rhodansilicium und Bleichlorid:

$$2Pb(CNS)_2 + SiCl_4 = Si(CNS)_4 + 2PbCl_2.$$

Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [4] **19**, 359) erhielten beim Erhitzen von **Quecksilbermethyl** mit Siliciumchlorid auf 180—200° eine geringe Ausbeute von Siliciumtetramethyl. Lohnender fanden sie die Anwendung von **Zinkmethyl**. Vermittelst eines Gemisches von Zinkmethyl und **Zinkäthyl** glaubten sie die Verbindung $SiCH_3(C_2H_5)_3$ erhalten zu haben, ohne sie jedoch isolieren zu können. Aus Zinkäthyl und Chlorsilicium (Ann. chim. phys. [4] **19**, 335) erhielten sie durch Erhitzen auf 140—160° ausser einer geringen Menge eines flüchtigen Kohlenwasserstoffes und metallischen Zinks Chlorzink und Siliciumäthyl. Daneben bildete sich noch etwas Hexaäthyldisilicat, $Si_2O(C_2H_5)_6$.

Ladenburg (Ber. **6**, 379) erhielt beim Erhitzen von **Quecksilberphenyl** mit Siliciumchlorid Trichlorsiliciumphenyl, $SiCl_3C_6H_5$. Durch Erhitzen von **Quecksilber-p-tolyl** mit Siliciumchlorid in molekularen Mengen auf 320° (Ber. **7**, 389) erhielt er Trichlorsilicium-p-tolyl.

Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über das Siliciumtetrachlorid.

I. Allgemeines und Reactionen, bei denen Siliciumchlorid entstehen könnte.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen von mir über das Siliciumchlorid angestellten Versuche übergehe, erläutere ich hier kurz die Art und Weise, in der ich die grosse Mehrzahl derselben angestellt habe, um später nur in den Fällen, in denen ich ein abweichendes Verfahren wählte, näher auf die äusseren Umstände des Versuches eingehen zu müssen.

Die Substanzen, deren Einwirkung auf einander ich prüfen wollte, schloss ich in Röhren von schwer schmelzbarem Glase ein, die ich in einem Gasofen erhitzte. Das Erhitzen wurde nie länger als acht Stunden hintereinander fortgesetzt, wobei jedoch die erste Stunde des Heizens nicht mitgezählt ist, da in dieser das Rohr sich noch auf zu niedriger Temperatur befand. Sodann liess ich das Rohr sich abkühlen. Zeigte es sich dann, dass ein Umsatz stattgefunden hatte, so wurde das Rohr geöffnet und sein Inhalt untersucht. Erwies sich

der Rohrinhalt unverändert oder die Umsetzung nicht weit genug fortgeschritten, so wurde das Erhitzen weiter fortgesetzt. Gab das äussere Ansehen des Rohres keinen Aufschluss über den Verlauf der Reaction, so wurde das Erhitzen so weit fortgesetzt, wie es in jedem Falle nötig schien, um feststellen zu können, ob die betreffenden Körper überhaupt unter den gegebenen Bedingungen aufeinander einwirken könnten.

Zunächst stellte ich einige Versuche an über die Möglichkeit der Bildung von Siliciumchlorid aus Kieselerde und Chloriden bei hoher Temperatur, Versuche, die, wie das auch bei den meisten vorauszusehen war, ergebnislos verliefen.

Sowohl **Natriumchlorid** wie **Kaliumchlorid** glühte ich mit dem zehnten Teile ihres Gewichtes gefällter Kieselerde im bedeckten Tiegel über dem Gebläse im Hempelschen Ofen, ohne nachher, trotzdem die Hitze bis zur teilweisen Verflüchtigung der Chloride gesteigert worden war, im Tiegel etwas anderes finden zu können, als Kieselerde und Alkalichlorid. Hätte sich die Bildung von Silicat nachweisen lassen, so wäre auch Siliciumchlorid gebildet worden, nach der Gleichung:

$$3SiO_2 + 4NaCl = 2Na_2SiO_3 + SiCl_4.$$

Ebenso blieben **Silberchlorid** und Kieselerde ohne Einwirkung aufeinander, als ich diese Körper im Glaserschen Ofen in einem Stickstoffstrome so hoch wie möglich erhitzte. Das Chlorid schmolz zu rundlichen Massen zusammen, die die Kieselerde — es war ebenfalls gefällte — kaum benetzten.

Genau so wie das Silberchlorid wurde **Chromtrichlorid** behandelt, wobei eine ganz geringe Menge von Chromtrichlorid eine kurze Strecke weit von dem Schiffchen wegsublimierte. Diese Sublimationen waren zum Teile von einem grünen Rande von Chromoxyd umgeben, und auch der Inhalt des Schiffchens war an der Oberfläche grün gefärbt. Da er jedoch im Innern sich ganz unverändert zeigte, so ist wohl anzunehmen, dass jene Oxydbildung von einer geringen Menge Luft herrührte, die noch in dem Stickstoffe enthalten gewesen sein wird.

Schwefelchlorid, S_2Cl_2, destillierte ich im Glaserschen Ofen über eine längere Schicht feinen Quarzsandes im Stickstoffstrome hinweg, ohne dass diese beiden Körper aufeinander einwirkten.

Manganchlorür setzte ich, mit gefällter Kieselerde gemengt, im Kohlensäurestrome der Hitze des Glaserschen Ofens aus. Das Manganchlorür färbte sich zwar an der Oberfläche, durch der Kohlensäure immer noch anhaftende Spuren von

Luft, schwarz, wirkte jedoch auf die Kieselerde nicht im Geringsten ein.

Eisenchlorid sublimierte ich dreimal im Glaserschen Ofen über feinen Quarzsand hinweg, und zwar in einem Strome von Stickstoff, ohne eine Einwirkung feststellen zu können.

II. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Elemente und von Sauerstoff freie anorganische Verbindungen.

Staubförmiges **Beryllium**, das übrigens etwas Eisen enthielt, schloss ich mit Siliciumchlorid in ein Rohr ein. Schon nach dreistündigem Erhitzen auf 240—250° zeigten sich weisse Stellen. Nachdem im ganzen 35 Stunden lang, und zwar bis auf 270—280° erhitzt worden war, fand ich im Rohre noch unverändertes Siliciumchlorid und Beryllium, und als Ergebnis der Umsetzung Berylliumchlorid und Silicium vor.

Ebenso behandelte ich **Magnesium**feile und Siliciumchlorid. Nach dreistündigem Erhitzen auf 240—250° zeigten sich einige schwarze Punkte. Nach 67stündigem, bis auf 390—400° gesteigertem Erhitzen destillierte ich das überschüssige Siliciumchlorid vom festen Rohrinhalte ab, der fast ganz aus unverändertem Magnesium bestand. Die Bildung von Silicium wurde durch Glühen des Rückstandes und nachheriges Übergiessen mit Salzsäure nachgewiesen, wobei sich selbstentzündliches Gas entwickelte.

Genau so, wie Magnesiumfeile, verhielt sich auch **Zink**feile. Nach achtstündigem Erhitzen auf 280—290° hatten sich einzelne schwarze Punkte gebildet. Nach 64stündigem, bis 390—400° getriebenem Erhitzen wurde das überschüssige Siliciumchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, wobei nur eine ganz geringe Menge von Silicium zurückblieb. Besser als Zinkfeile wurde Zinkstaub von Siliciumchlorid angegriffen. Um ihn vollkommen trocken zu erhalten, war er vorher bis zu constantem Gewicht einer Temperatur von 105° ausgesetzt worden. Er wurde 28 Stunden lang mit Siliciumchlorid erhitzt, und zwar bis auf 280—290°. Er hatte sein Aussehen nicht verändert, und es war auch noch viel Siliciumchlorid vorhanden. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich jedoch, dass sich ein Teil des Siliciumchlorides und Zinks zu Zinkchlorid und Silicium umgesetzt hatte.

Leichter setzte ich **Aluminium** mit Siliciumchlorid um. Das Metall wurde in Form von in kleine Stücke zerschnittenem Bleche angewandt. Nach achtstündigem Erhitzen auf 360 bis

370° waren diese Blättchen schwarz. Nachdem das Erhitzen im ganzen 71 Stunden lang fortgesetzt worden war, zeigten sich die Aluminiumstücke auf dem sie bedeckenden Überzuge hier und da mit farblosen Krystallen von Aluminiumchlorid besetzt. Es war übrigens noch viel überschüssiges Siliciumchlorid vorhanden.

Schwefel erhitzte ich 32 Stunden lang, bis zu 350 bis 360° mit Siliciumchlorid, ohne irgend eine Einwirkung wahrzunehmen.

Ebenso blieb gepulvertes **Eisen**, 27 Stunden mit Siliciumchlorid bis zum Höchstbetrage von 300—310° erhitzt, gänzlich unverändert.

Einfach-Schwefelnatrium und Siliciumchlorid setzten sich selbst bei 40stündigem, bis auf 370—380° getriebenem Erhitzen nicht um.

Auch **Mehrfach-Schwefelkalium** wurde nicht von Siliciumchlorid angegriffen, mit dem es 44 Stunden lang und bis auf 270—280° erhitzt wurde. Nur war ein Teil des Schwefels aus dem Sulfide ausgeschieden und hatte sich in schönen Krystallen an den Wandungen des Rohres angesetzt.

Mit **Zinnober** erhitzte ich Siliciumchlorid 52 Stunden lang und steigerte dabei die Temperatur bis auf 350—360°, ohne eine Umsetzung dieser beiden Körper zu erzielen.

Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Siliciumchlorid, setzt sich jedoch nicht einmal nach 69stündigem Erhitzen bis auf 360—370° damit um. Die beiden Flüssigkeiten destillieren mit einander über.

Arsentrisulfid wirkt, 30 Stunden lang und auf 350 bis 360° mit Siliciumchlorid erhitzt, nicht darauf ein.

Schwarzes **Antimontrisulfid** erhitzte ich 32 Stunden hindurch mit Siliciumchlorid, bis auf 350—360°, ohne eine Umsetzung zu erhalten.

Antimonpentasulfid erhitzte ich 52 Stunden, bis auf 350—360° mit Siliciumchlorid, ohne dass die beiden Körper aufeinander einwirkten. Nur hatte sich das Antimonpentasulfid zum Teil in Trisulfid und Schwefel zersetzt, der sich in blassgelben Krystallen an der Wand des Rohres angesetzt hatte.

Gepulverter **Flussspat** und Siliciumchlorid, 40 Stunden lang, bis auf 390—400° erhitzt, blieben unverändert.

Gewöhnliches **Schwefelchlorid**, Si_2Cl_2, mischt sich mit Siliciumchlorid, und ein Gemenge beider destilliert mit allmählich steigendem Siedepunkte über, aber selbst nach 48stündigem, bis auf 390—400° getriebenem Erhitzen wirken beide nicht aufeinander ein.

Bromkalium erteilte bei dreistündigem Erhitzen auf 240 bis 250° dem Siliciumchloride eine braune Färbung, während sich zugleich einige schwarze Punkte zeigten. Nach im ganzen 75stündigem Erhitzen bis auf 390—400° war die Flüssigkeit braunrot: sie bestand aus durch etwas Brom gefärbtem Siliciumchlorid. Beim Destillieren ging sie zunächst dunkler über: die späteren Anteile waren hellgelb. Der Rückstand war hauptsächlich unverändertes Bromkalium, mit einer ganz geringen Menge Chlorkaliums und Siliciums, so dass wir den Verlauf der, allerdings nur in sehr beschränktem Masse stattgefundenen Umsetzung durch folgende Gleichung ausdrücken können:

$$2SiCl_4 + 8KBr = Si_2 + 8KCl + 4Br_2.$$

Jodkalium verhält sich ganz ähnlich, zeigt sich aber etwas reactionsfähiger. Siliciumchlorid färbt sich damit schon in der Kälte karminrot. Nach achtstündigem Erhitzen auf 260 bis 270° haben sich Jodkrystalle gebildet. Nachdem im ganzen 40 Stunden, bis auf 390—400° erhitzt worden war, befanden sich im Rohre eine dunkelkarminrote Lösung von Jod in Siliciumchlorid, schöne grosse Krystalle von Jod, sowie die fast unveränderten, kleinen Krystalle von Jodkalium, überzogen von einer dünnen schwarzen, in Wasser und Säuren unlöslichen Schicht von Silicium, die auch vielleicht die weitere Reaction verhindert hat. Ferner lässt sich ein wenig Chlorkalium nachweisen. Die Reaction verläuft demnach folgender Gleichung entsprechend:

$$8KJ + 2SiCl_4 = Si_2 + KCl + 4J_2.$$

III. Einwirkung des Siliciumchlorides auf Sauerstoff enthaltende anorganische Verbindungen.

Durch die Sauerstoff enthaltenden anorganischen Verbindungen wird Siliciumchlorid fast stets, und zwar unter Bildung von Kieselerde, zersetzt. Wir betrachten zunächst die Einwirkung des Siliciumchlorides auf die Oxyde, sodann die auf die Salze von Sauerstoffsäuren.

Kupferoxydul, 14 Stunden lang mit Siliciumchlorid, bis auf 270—280° erhitzt, hatte sich damit vollständig zu Kupferchlorür und Kieselerde umgesetzt.

Unter denselben Umständen entstand aus **Kupferoxyd** und Siliciumchlorid Kupferchlorid und Kieselerde.

Silberoxyd und Siliciumchlorid wirkten schon in der Kälte, und zwar unter Erwärmen aufeinander ein. Hierbei überzogen sich die einzelnen Teilchen des Silberoxydes mit

einer Schicht Kieselerde, so dass die weitere Einwirkung nur langsam vor sich gehen konnte, und sich selbst nach 14stündigem, bis auf 270—280° gesteigertem Erhitzen noch eine Spur unveränderten Siliciumchlorides vorfand.

Berylliumoxyd erhitzte ich 75 Stunden lang bei einer von 240° bis 400° gesteigerten Temperatur mit Siliciumchlorid, ohne jedoch einen grösseren Umsatz erhalten zu können. Von dem unveränderten Berylliumoxyd und der gebildeten Kieselerde wurde zunächst das unveränderte Siliciumchlorid abdestilliert und dann durch stärkeres Erhitzen auch etwas Berylliumchlorid ausgetrieben. Die Umsetzung scheint unter den gegebenen Umständen überhaupt nicht vollständig werden zu können.

Magnesia und Siliciumchlorid schienen sich nach vierstündigem Erhitzen auf 260—270° noch nicht mit einander umgesetzt zu haben. Nach weiterem 24stündigem Erhitzen bis auf 290—300° war Umwandlung in Magnesiumchlorid in Kieselerde erfolgt.

Kalk behandelte ich in der Hitze des Glaserschen Ofens im Luftstrom mit Siliciumchlorid, wobei unter Erglühen Reaction eintrat. Es bildeten sich Siliciumoxyd, Calciumchlorid und ein im Wasser unlösliches Silicat, dessen Zusammensetzung sich jedoch infolge der Mischung mit der gleichzeitig entstandenen Kieselerde nicht feststellen liess. Ferner erhitzte ich Kalk mit Siliciumchlorid sieben Stunden lang bis auf 240—250° im Rohr, wobei alles Siliciumchlorid umgesetzt wurde.

Strontiumoxyd und Siliciumchlorid erhitzte ich 44 Stunden lang bis auf 270—280°. Nach Öffnung des Rohres zeigte sich das Siliciumchlorid vollständig zersetzt, unter Bildung von Kieselerde und Strontiumchlorid.

Baryumoxyd und Siliciumchlorid setzten sich durch achtstündiges Erhitzen auf 320—330° vollständig um zu Baryumchlorid und Siliciumoxyd.

Ein **Zinkoxyd** und Siliciumchlorid enthaltendes Rohr wurde nach vierstündigem Erhitzen auf 260—270° geöffnet. Da sich aber noch unverändertes Siliciumchlorid darin vorfand, wurde es wieder verschlossen und nun acht Stunden lang auf 290—300° erhitzt, worauf der Umsatz zu Zinkchlorid und Siliciumoxyd vollendet war. Unlösliche barische Zinkchloride waren nicht nachzuweisen.

Cadmiumoxyd und Siliciumchlorid, acht Stunden auf 270—280° erhitzt, setzten sich fast vollständig um zu Cadmiumchlorid und Kieselerde.

Quecksilberoxyd setzte sich beim Erhitzen auf 250 bis 260° mit Siliciumchlorid glatt zu Siliciumoxyd und Quecksilberchlorid um.

Boroxyd in Stücken wurde im Rohre mit Siliciumchlorid sechs Stunden lang auf 270—280° erhitzt, ohne dass nach Verlauf dieser Zeit eine Veränderung zu bemerken gewesen wäre. Nach weiterem achtstündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur zeigte sich ein geringer weisser Anflug auf dem Oxyd. Nach im ganzen 77stündigem, bis auf 360—370° gesteigertem Erhitzen zeigte sich der Anflug, der auch auf den Wänden des Rohres zu bemerken war, nach wie vor sehr gering. Die Menge des Siliciumchlorides schien unverändert. Eine Einwirkung des Siliciumchlorides auf das Boroxyd konnte nicht nachgewiesen werden, scheint indess in ganz geringem Masse doch stattgefunden zu haben, da jener Anflug wohl Kieselerde gewesen sein wird. Dies lässt sich auch aus dem Verlaufe eines zweiten Versuches schliessen, zu dem ich fein gepulvertes Boroxyd nahm, das ich mit Siliciumchlorid 44 Stunden lang, bis auf 270—280° erhitzte. Hier konnte die entstandene Kieselerde deutlich nachgewiesen werden, wenn auch der Umsatz ebenfalls nur in geringem Masse stattgefunden hatte.

Thonerde und Siliciumchlorid wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein, und zwar wird dabei eine so bedeutende Wärmemenge entwickelt, dass das Siliciumchlorid ins Sieden gerät. Ich erhitzte auch beide Stoffe im Einschmelzrohr miteinander auf 270—280° acht Stunden lang und fand, dass sie sich glatt in Aluminiumchlorid und Kieselerde umgesetzt hatten

Thalliumoxydul, Tl_2O, setzt sich gleichfalls sehr rasch mit Siliciumchlorid um. Nach sechsstündigem Erhitzen beider Körper auf 360—370° war die Reaction beendet.

Von **Kohlenoxyd** und **Kohlendioxyd** scheint Siliciumchlorid, aus den später zu erwähnenden Versuchen mit Bleiformiat und kohlensauren Alkalien zu schliessen, nicht angegriffen zu werden.

Gefälltes **Titandioxyd** erhitzte ich mit Siliciumchlorid sechs Stunden lang auf 360—370°. Es hatte sich etwas Titanchlorid gebildet, das durch Destillation von dem unveränderten Siliciumchloride getrennt werden konnte.

Geglühtes künstliches **Zinndioxyd** erhitzte ich 40 Stunden lang mit Siliciumchlorid, bis auf 350—360°, wodurch sich diese Körper in Zinntetrachlorid und Kieselerde umsetzten.

Sehr schnell setzte sich das **Bleioxyd** mit Siliciumchlorid

um. Schon nach sechsstündigem Erhitzen auf 280—290° war letzteres vollständig verschwunden.

Ein gänzlich anderes Verhalten als die bisher betrachteten Oxyde zeigte das **Bleidioxyd**, ein Verhalten, dem wir jedoch bei allen den Oxyden wieder begegnen werden, bei denen eine entsprechende Chlorverbindung nicht besteht. Schon in der Kälte zeigten sich weisse Stellen in dem das Oxyd und das Siliciumchlorid enthaltenden Rohre. Nach dreistündigem Erhitzen auf 120—130° zeigte sich im Rohre eine gelbe Flüssigkeit. Beim Öffnen entwich sehr viel Chlor, wodurch sich die Menge der Flüssigkeit stark verminderte. Hierauf wurde es wieder verschlossen und weitere drei Stunden auf 230—240° erhitzt. Da es auch jetzt noch nicht trocken zu sein schien, so erhitzte ich es, um die Reaction vollständig zu machen, noch acht Stunden auf 350—360°. Beim Öffnen entwich Chlor, und der zurückgebliebene, hellgelbe Rohrinhalt bestand aus Bleioxyd, Kieselerde und Bleichlorid: Siliciumchlorid und Bleidioxyd waren verschwunden, Mennige hatte sich nicht gebildet. Die Umsetzung verläuft demnach in zwei Absätzen, nach den Gleichungen:

$$2PbO_2+SiCl_4 = 2PbO+SiO_2+2Cl_2$$
$$2PbO+SiCl_4 = 2PbCl_2+SiO_2$$

$$PbO_2+SiCl_4 = SiO_2+PbCl_2+Cl_2.$$

Sehr schwer setzt sich **Phosphorpentoxyd** mit Siliciumchlorid um. Nach 67stündigem, bis auf 390—400° getriebenem Erhitzen destillierte die in dem Rohre enthaltene Flüssigkeit noch bei 57° über, bis auf einen Tropfen, dessen Siedepunkt wegen der geringen Menge nicht festgestellt werden konnte. Doch scheint er, da er starke Reaction auf Phosphorsäuren gab, das bei 110° siedende Oxychlorid gewesen zu sein. Aus dem Rückstande konnte eine geringe Menge von Sublimat, wohl Pentachlorid gewonnen werden.

Arsenigsäureanhydrid erhitzte ich 30 Stunden lang, bis auf 270—280° mit Siliciumchlorid, das dadurch gänzlich zersetzt wurde. Im Rohre befand sich überschüssiger Arsenik, Kieselerde und Arsentrichlorid, das an seinem Siedepunkte, 130°, erkannt wurde.

Antimonsesquioxyd und Siliciumchlorid hatten sich nach sechsstündigem Erhitzen auf 360—370° vollständig zu Antimontrichlorid und Siliciumoxyd umgesetzt.

Antimonpentoxyd erhitzte ich acht Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 260—270°. Beim Öffnen des Rohres entwich Chlor, und beim nachherigen Erwärmen destillierte Silicium-

chlorid, das etwas Antimontrichlorid enthielt, über. Im Rohre zurück blieb etwas Kieselerde und hauptsächlich unverändertes Antimonpentoxyd. Die Umsetzung verlief also, und zwar in beschränktem Masse, nach der Gleichung:

$$2Sb_2O_5 + 5SiCl_4 = 5SiO_2 + 4SbCl_3 + 4Cl_2.$$

Wismutsesquioxyd hatte sich nach 44stündigem, bis auf 270—280° gesteigertem Erhitzen noch nicht vollständig mit Siliciumchlorid umgesetzt. Die Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander geschah nach der Gleichung:

$$2Bi_2O_3 + 3SiCl_4 = 3SiO_2 + 4BiCl_3.$$

Braunes **Wismutpentoxyd** wurde acht Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 370—380° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Chlor. Zurück blieb etwas unverändertes Siliciumchlorid, Wismuttrioxyd, Siliciumoxyd und Wismuttrichlorid. Die Umsetzung war also, wie beim Bleioxyd, und wohl auch dem Antimonpentoxyd, in zwei Phasen verlaufen, gemäss den Gleichungen:

$$Bi_2O_5 + SiCl_4 = Bi_2O_3 + SiO_2 + 2Cl_2$$
$$2Bi_2O_3 + 3SiCl_4 = 4BiCl_3 + 3SiO_2$$

$$2Bi_2O_5 + 5SiCl_4 = 4BiCl_3 + 5SiO_2 + 4Cl_2.$$

Geglühtes **Chromoxyd** und Siliciumchlorid hatten nach 24stündigem Erhitzen bis auf 280—290° noch nicht aufeinander eingewirkt. Nachdem weitere acht Stunden auf 290—300° erhitzt worden war, zeigten sich violette Stellen, die sich auch bei fortgesetztem Erhitzen nicht viel vergrösserten. Nach im Ganzen 70 Stunden wurde das Rohr geöffnet und das unveränderte Siliciumchlorid abdestilliert. Letzteres zeigte sich ganz schwach gelblich gefärbt, doch konnte kein sechswertiges Chrom darin nachgewiesen werden. Der übrige Inhalt des Rohres bestand fast ganz aus Chromoxyd; nur an den Wänden des Rohres haftete eine dünne Schicht von Chromtrichlorid und Kieselerde.

Als ich dagegen **Chromtrioxyd**, CrO_3, in Stücken mit Siliciumchlorid einschloss, nahm dieses schon in der Kälte eine dunkelrote Färbung an, die offenbar von gebildetem Chromoxychlorid herrührte. Nach zweistündigem Erhitzen auf 110—120° war keine weitere Veränderung zu bemerken. Nachdem nun sechs Stunden auf 280—290° erhitzt worden war, hatte sich eine braune, vom angewandten Chromtrioxyd im Aussehen verschiedene Masse gebildet. Bevor ich jedoch das Rohr öffnete, erhitzte ich es noch einmal acht Stunden auf 290—300°. Nun enthielt das Rohr nur noch wenig Flüssigkeit und der feste Inhalt war in verschiedenen braunen

Schattierungen gefleckt. Beim Öffnen zeigte sich ein sehr starker Druck, und es entwich eine grosse Menge Chlor. Sodann wurde die im Rohr befindliche Flüssigkeit abdestilliert. Diese ging zuerst hellgelb, dann in allmählichem Übergange dunkelrot über und siedete fast ganz bei 57—58°, bis auf einige Tropfen, deren Siedepunkt ihrer geringen Menge halber nicht bestimmt werden konnte. Sie bestand also hauptsächlich aus noch unverändertem Siliciumchlorid, gemengt mit ein wenig Chromoxychlorid. Der Rückstand enthielt viel Kieselerde und Chromoxyd, ausserdem noch Chromtrichlorid in violetten Blättchen und Chromsäureanhydrid, von dem es sich nicht genau bestimmen liess, ob es frei oder mit Chromsesquioxyd zu sogenanntem Chromsuperoxyd verbunden war. Wasser löste keinen erheblichen Teil des Rückstandes, nahm jedoch davon eine gelbe Farbe an und enthielt dann Chlor, sowie dreiwertiges und sechswertiges Chrom. Es verläuft also jedenfalls hier eine sehr verwickelte Reaction, deren Hauptsinn wir wohl durch folgende Gleichungen ausdrücken dürfen:

$$4CrO_3 + 3SiCl_4 = 2Cr_2O_3 + 3SiO_2 + 6Cl_2.$$
$$CrO_3 + 2SiCl_4 = CrO_2Cl_2 + Si_2OCl_6.$$

oder, da die Bildung von Silicidmonoxychlorid weder hier, noch bei den sonstigen von mir angestellten Versuchen nachgewiesen werden konnte, wahrscheinlicher:

$$2CrO_3 + SiCl_4 = 2CrO_2Cl_2 + SiO_2.$$
$$2Cr_2O_3 + 3SiCl_4 = 4CrCl_3 + 3SiO_2.$$

Molybdändioxyd wurde 44 Stunden lang mit Siliciumchlorid bis auf 270—280° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich kein Druck. Das Rohr enthielt hauptsächlich unverändertes Dioxyd und Siliciumchlorid nebst etwas Kieselerde und Molybdänchlorid. Ob hier das Tetrachlorid oder vielleicht ein Gemisch von Tri- und Pentachlorid entstanden war, liess sich nicht wohl feststellen.

Stärker noch, als auf Chromtrioxyd, wirkt Siliciumchlorid auf Molybdäntrioxyd ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf 260—270° bestand der vorher gelbe Rohrinhalt hauptsächlich aus einer dichten, dunkel braunroten Masse. An einzelnen Stellen war er weiss, an anderen sassen dichte goldglänzende Krystallnüsse, und ab und zu fanden sich einige gelbe Nadeln. Beim Öffnen zeigte sich ein Druck, von Chlor herrührend; Flüssigkeit war nicht mehr vorhanden. Nun verschloss ich das Rohr wieder und erhitzte zunächst dessen eine Hälfte, sodann den vorher kalt gebliebenen Teil, während der zuerst erhitzte aus dem Ofen hervorragte. In diesen Teil

des Rohres ging nun ein dunkelbrauner Dampf über, der sich zunächst zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit und dann zu einer braunen, grün schimmernden Krystallmasse verdichtete. Von dem gelben Producte war nichts mehr zu sehen. Der zuletzt erhitzte Teil des Rohres zeigte nach dem Erkalten eine helle Farbe mit etwas bräunlichem Anflug. An der Luft färbte sich der Inhalt blau, indem er stark rauchte. Mit einigen Tropfen Wasser ward er hellgrün, mit mehr blau. Ausser Kieselerde, Chlor und überschüssigem Molybdäntrioxyd waren im Rohr vorhanden viel dunkelbraunes Molybdänpentachlorid, ein wenig des grünen Molybdänoxychlorides $MoOCl_4$ und des gelben MoO_2Cl_2, Körper, deren Entstehung sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt:

$$2MoO_3 + 3SiCl_4 = 2MoCl_5 + 3SiO_2 + Cl_2,$$
$$MoO_3 + SiCl_4 = MoOCl_4 + SiO_2,$$
$$2MoO_3 + SiCl_4 = 2MoO_2Cl_2 + SiO_2.$$

Nach dreistündigem Erhitzen von **Wolframtrioxyd** mit Siliciumchlorid auf 120—130° war die Farbe des Rohrinhaltes aus Gelb in ein helles Gelbgrün übergegangen. Beim Öffnen zeigte es sich, dass sich Chlor gebildet hatte. Da das Rohr jedoch noch nicht ganz trocken war, wurde es wieder verschlossen und acht Stunden lang auf 350—360° erhitzt. Nun fand es sich in verschiedenen Tönen blaugrün gefärbt, hier und da mit weissen Stellen. Manchmal, besonders an der Spitze, zeigten sich rubinrote Nadeln. Beim Heraussublimieren des Inhaltes in ein übergeschobenes Reagierglas ging zuerst ein wenig unverändertes Siliciumchlorid über, darauf rotes $WOCl_4$ und dann gelbes WO_2Cl_2. Es bleibt zurück ausser Siliciumoxyd noch etwas überschüssiges Wolframtrioxyd und eine geringe Menge von Wolframpentoxyd W_2O_5, einem blauen Körper. (Vgl. Richter, anorganische Chemie, 6. Aufl., 440.) Die Umsetzung verlief also nach folgenden Gleichungen:

$$WO_3 + SiCl_4 = WOCl_4 + SiO_2,$$
$$2WO_3 + SiCl_4 = 2WO_2Cl_2 + SiO_2.$$
$$4WO_3 + SiCl_4 = 2W_2O_5 + 2Cl_2.$$

Der letzterer Gleichung entsprechende Vorgang fand indess nur in sehr geringem Masse statt; beim zweiten Erhitzen des Rohres hatte sich sogar kein Chlor mehr gebildet.

Uranoxyd erhitzte ich acht Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 370—380°. Die Farbe des Rohrinhaltes war nun aus Rotgelb in ein Gemenge von Braungelb und grünlich Gelb übergegangen. Beim Öffnen entwich Chlor, und es zeigte sich, dass keine Flüssigkeit mehr vorhanden war. Als die eine Hälfte des wieder zugeschmolzenen Rohres erhitzt wurde,

zeigten sich braune Dämpfe, die sich zu einer braunen Flüssigkeit verdichteten. Mit Wasser gab der Rohrinhalt eine grüne Lösung, aus der Natronlauge einen braunen Niederschlag fällte, ein Beweis für die Gegenwart von vierwertigem Uran. Es hatten sich Urantetrachlorid, Uranoxychlorid UO_2Cl_2 und Kieselerde gebildet, und daneben war noch unverändertes Urantrioxyd vorhanden. Die stattgefundenen Umsetzungen können wir durch folgende Gleichungen ausdrücken, von denen die erste den Hauptvorgang darstellt:

$$2UO_3 + SiCl_4 = SiO_2 + 2UO_2Cl_2,$$
$$2UO_3 + 3SiCl_4 + 2UCl_4 + 3SiO_2 + 2Cl_2.$$

Manganoxyd. Mn_2O_3, wurde acht Stunden lang mit Siliciumchlorid erhitzt und hatte sich nach Verlauf dieser Zeit glatt damit umgesetzt nach der Gleichung:

$$3SiCl_4 + 2Mn_2O_3 = 3SiO_2 + 4MnCl_2 + 2Cl_2.$$

Mangandioxyd wurde mit Siliciumchlorid sechs Stunden hindurch auf 130—140° erhitzt, worauf sich im Rohre Chlorgas zeigte. Da jedoch der feste Inhalt noch braun war, erhitzte ich weitere acht Stunden auf 370—380°. Jetzt zeigte sich der Inhalt fleischfarben, beim Öffnen entwich Chlor, und im Rohre blieb zurück Manganchlorür und Kieselerde.

Stark mit Eisenoxyd versetztes **Eisenoxydul** erhitzte ich acht Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 370—380°. Jetzt war das Siliciumchlorid verschwunden, sämtliches Eisenoxydul hatte sich in Eisenchlorür verwandelt, das Eisenoxyd zum Teil in Eisenchlorid, das besonders an den Enden der Röhre sich in schönen glänzenden Blättchen angesetzt hatte, während die Mitte von unverändertem Eisenoxyde und von Kieselerde rot und weiss gestreift erschien. Bemerkenswert ist, dass etwas Chlor beim Öffnen entwich. Dasselbe kann wohl nur durch Dissociation des Eisenchlorides entstanden sein und blieb übrig, weil das trockene Chlorür in der Kälte nur sehr träge wieder in Chlorid verwandelt wird. Das Eisenoxydul wird demnach sehr leicht von Siliciumchlorid angegriffen, und zwar noch leichter als Eisenoxyd, das, wie aus dem Folgenden hervorgeht, sich auch sehr glatt damit umsetzt.

Über geglühtes **Eisenoxyd**, das sich in einem Schiffchen befand, leitete ich bei der Hitze des Glaserschen Ofens im Stickstoffstrome den Dampf von Siliciumchlorid. Eisenchlorid sublimierte fort, und nach dem Erkalten zeigte sich im Schiffchen zu oberst eine braunrote Schicht, dann eine weisse, dann eine hell ziegelrote, und darunter unverändertes Eisenoxyd. Da die verschiedenen Schichten bei ihrer unbedeutenden Dichte nicht getrennt werden konnten, so liess sich nicht

feststellen, ob ein Silicat entstanden war. Wahrscheinlich ist es nicht, da ein Aufglühen, wie es bei der Behandlung von Kalk mit Siliciumchlorid unter denselben Umständen wahrgenommen wurde, hier nicht beobachtet werden konnte. Um nun auch die Einwirkung von Siliciumchlorid auf Eisenoxyd bei niederer Temperatur zu untersuchen, erhitzte ich beide Stoffe miteinander zunächst auf 140—150°, wo sie noch nicht aufeinander wirkten, und sodann auf 180—190°, wodurch ich einen vollkommenen Umsatz zu Kieselerde und Eisenchlorid erhielt.

Kobaltoxyd, Co_2O_3, hatte sich nach achtstündigem Erhitzen mit Siliciumchlorid noch nicht vollständig umgesetzt. Die Reaction war nach der Gleichung verlaufen:

$$2Co_2O_3 + 3SiCl_4 = 3SiO_2 + 4CoCl_2 + 2Cl_2.$$

Nickeloxydul erhitzte ich 44 Stunden lang mit Siliciumchlorid, bis auf 270—280°, ohne eine vollständige Umsetzung erhalten zu können. Im Rohre befand sich neben viel Nickeloxydul und Siliciumchlorid nur wenig Kieselerde und Nickelchlorid.

Ebenso, wie das Kobaltoxyd verhielt sich auch **Nickeloxyd** gegen Chlorsilicium. Ich erhitzte beide Körper acht Stunden lang auf 270—280° und erhielt eine auch hier nicht vollständig verlaufene Umsetzung nach der Gleichung:

$$2Ni_2O_3 + 3SiCl_4 = 3SiO_2 + 4NiCl_2 + 2Cl_2.$$

Ganz ähnlich wie gegen Oxyde verhält sich Siliciumchlorid auch gegen andere, Sauerstoff enthaltende anorganische Verbindungen.

Entwässerter **Borax**, $Na_2B_4O_7$, den ich in Stücken 87 Stunden lang und bis auf 390—400° mit Siliciumchlorid erhitzte, wurde kaum davon angegriffen. Er zeigte nur einen ganz schwachen weissen Überzug und ausserdem hatten sich einige schwarze Flecke an den Wandungen des Rohres gebildet. Woraus diese bestanden, konnte bei ihrer Geringfügigkeit nicht festgestellt werden; jenes ist wohl Kieselerde gewesen.

Bedeutend leichter setzten sich dagegen die kohlensauren Salze mit Chlorsilicium um. So wurde durch siebenstündiges Erhitzen von **Lithiumcarbonat** und Siliciumchlorid auf 290—300° folgende glatte Reaction erzielt:

$$2Li_2CO_3 + SiCl_4 = 4LiCl + 2CO_2 + SiO_2.$$

Kohlensaures Natrium, vier Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 260—270° erhitzt, schien noch unverändert zu sein. Nach weiterem achtstündigem Erhitzen auf 290—300° wurde das entstandene Kohlendioxyd abgeblasen und das

Rohr, da es noch nicht trocken war, nochmals 8 Stunden, bis zur selben Temperatur erwärmt. Jetzt hatte es keinen Druck mehr, wurde aber, da es noch immer etwas feucht war, noch 16 Stunden, bis auf 350—360° erhitzt. Zwar war es auch jetzt noch nicht ganz trocken, doch wurde nun, da wiederum kein Druck vorhanden war, und also die Reaction zum Stillstande gekommen zu sein schien, der Inhalt herausgenommen und untersucht. Mit Wasser aufgenommen schäumte er etwas, was von folgendem Vorgange herkam:

$$2Na_2CO_3+SiCl_4+2H_2O = 4NaCl+Si(OH)_4+2CO_2.$$

Die wässrige Lösung reagierte ganz schwach alkalisch. Sie enthielt zwar ein wenig Kieselerde, doch beweist dies nicht eine etwa stattgefundene Bildung von Silicat, da die nach obiger Gleichung entstandene Kieselsäure ja in Wasser löslich ist. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstande vermag Salzsäure nichts mehr auszuziehen; er besteht also nur aus Kieselerde. Den Verlauf der Reaction können wir durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2Na_2CO_3+SiCl_4 = 4NaCl+SiO_2+CO_2.$$

Diese Umsetzung scheint sich jedoch nur schwierig vollständig vollziehen zu können, obschon sie im Anfange sehr rasch voranschreitet.

Ebenso wie Natriumcarbonat verhält sich auch **kohlensaures Kalium**, das ich gleichzeitig mit jenem und unter ganz denselben Bedingungen mit Chlorsilicium behandelte. Der einzige Unterschied war der, dass die wässrige Lösung nicht alkalisch, sondern neutral reagierte.

Kaliumnitrit färbte sich schon in der Kälte mit Siliciumchlorid etwas gelblich. Nach achtstündigem Erhitzen auf 140 bis 150° befand sich im Rohre ausser dem festen Inhalte ein gelber Dampf und eine gelbe Flüssigkeit. Nachdem das Erhitzen noch 16 Stunden fortgesetzt und bis auf 350—360° getrieben worden war, sah man keine weitere Veränderung, nur waren Dampf und Flüssigkeit dunkelbraun. Beim Öffnen entwich das Gas vollständig und auch die Flüssigkeit verschwand. Chlorkalium, Kieselerde und eine Spur salpetrigsauren Kaliums blieben zurück. Kieselerde konnte in der wässrigen Lösung nicht nachgewiesen werden; es war also kein Silicat gebildet worden. Die Reaction war nach der Gleichung verlaufen:

$$SiCl_4+2KNO_2 = 2KCl+SiO_2+2NOCl.$$

Diese Umsetzung dürfte sich wohl zur Darstellung nicht zu grosser Mengen von Nitrosylchlorid eignen, die dann, wie es beim obigen Versuche geschehen, leicht aufzufangen sind.

Salpetersaures Kalium erhitzte ich mit Siliciumchlorid acht Stunden lang auf 170—180°, worauf man im Rohre einen braunen Dampf und eine braune Flüssigkeit wahrnahm. Ehe ich jedoch das Rohr öffnete, erhitzte ich es noch acht Stunden auf 350—360°, ohne dass sich sein Aussehen dadurch verändert hätte. Nun umgab ich es mit einer Kältemischung, legte zwei Peligotsche Röhren vor und verband diese mit dem Rohre durch einen Schlauch, innerhalb dessen ich seine Spitze abbrach. Indem ich nun das Rohr aus der Kältemischung herausnahm, trieb ich die sich nun verflüchtigende Flüssigkeit in die mit Kältemischung umgebenen Vorlagen über, wo sie sich grösstenteils condensierte. Das sich hier nicht verdichtende Gas bestand hauptsächlich aus Chlor. Die in den Vorlagen niedergeschlagene braunrote Flüssigkeit siedete sofort nach Wegnahme der Kältemischung. Mit Wasser zersetzte sie sich zu Salzsäure und salpetriger Säure. Sie war also Nitrorylchlorid, NOCl. Das Einschmelzrohr war nach dem Entweichen des in ihm verdichteten Gases trocken und enthielt Kieselerde, Chlorkalium und eine Spur Salpeter oder salpetrigsaures Kalium. Den Verlauf der Reaction können wir demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$SiCl_4 + KNO_3 = KCl + NOCl + SiO_2 + Cl_2.$$

Einfach chromsaures Kalium erteilt dem Chlorsilicium schon in der Kälte eine zuerst gelbe, dann rote Färbung. Nach achtstündigem Erhitzen auf 260—270° war noch etwas dunkel rotbraune Flüssigkeit vorhanden, aus Siliciumchlorid und Chromoxychlorid bestehend. Beim Öffnen entwich Chlor. Der feste Rohrinhalt bestand aus noch etwas unverändertem Kaliumchromat, aus Siliciumoxyd, aus Chromtrichlorid in violetten glänzenden Schuppen, ferner, und zwar zum grössten Teile, aus Chromdioxyd und, was nicht besonders nachgewiesen wurde, weil es sich von selbst ergiebt, aus Chlorkalium. Das Kaliumchromat verhielt sich demnach gegen Siliciumchlorid wie ein Gemenge von Kaliumoxyd und Chromtrioxyd. Wahrscheinlich trat zunächst folgende Umsetzung ein:

$$2K_2CrO_4 + SiCl_4 = 4KCl + SiO_2 + 2CrO_3,$$

worauf dann das entstandene Chromtrioxyd in der oben geschilderten Weise weiter zersetzt wurde.

Ganz ähnlich verhält sich auch das **doppelt chromsaure Kalium**, das ebenfalls schon in der Kälte das Siliciumchlorid zuerst gelb, dann orange färbte. Nach achtstündigem Erhitzen auf 260—270° enthielt das Rohr neben einer dunkelbraunen, teilweise violett schimmernden Masse eine dunkelrote Flüssigkeit und Chlorgas. Die Flüssigkeit bestand aus Siliciumchlorid

und diesem in geringer Menge beigemengtem Chromoxychlorid. Die Bestandteile des festen Rohrinhaltes waren Kieselerde, Chlorkalium, violettes Chromtrichlorid, Chromoxyd, Chromdioxyd und Chromtrioxyd. Das doppelt chromsaure Kalium verhält sich demnach Chlorsilicium gegenüber wie ein Gemenge von einfach chromsaurem Kalium und Chromtrioxyd oder von Kali und Chromtrioxyd.

Wasserfreier **Kupfervitriol** färbte sich mit Siliciumchlorid schon in der Kälte gelblich braun. Nach achtstündigem Erhitzen auf 250—260° zeigte sich der Inhalt des Rohres gelbbraun gefärbt, und beim Öffnen entwich viel Chlor und etwas Schwefeldioxyd. Beim Erwärmen destillierte eine farblose, bei 142—143° siedende Flüssigkeit über, die an der Luft einen schweren weissen Dampf gab. Sie besteht aus Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, das jedoch noch ein wenig Siliciumchlorid enthielt. Der Rückstand im Rohre bestand aus Kupferchlorid, Kieseloxyd und noch unverändertem Kupfersulfat. Die Umsetzung verlief demnach nach folgenden beiden Gleichungen:

$$SiCl_4+CuSO_4 = CuCl_2+Cl_2+SO_2+SiO_2,$$
$$3SiCl_4+4CuSO_4 = 2S_2O_5Cl_2+4CuCl_2+3SiO_2.$$

Bei 150° getrocknetes **schwefligsaures Natrium** wurde 40 Stunden lang mit Siliciumchlorid bis zum Höchstbetrage von 370—380° erhitzt, ohne dass die beiden Körper aufeinander eingewirkt hätten.

Übermangansaures Kalium wirkt in der Kälte nicht auf Siliciumchlorid ein. Nach dreistündigem Erhitzen auf 240 bis 250° war der Rohrinhalt in eine grau gesprenkelte Masse verwandelt, die dadurch, dass sie an der Luft rauchte, zeigte, dass sie noch Siliciumchlorid enthielt. Beim Öffnen des Rohres entwich Chlor. Der feste Inhalt wurde mit Wasser übergossen. Setzte man sofort Natronlauge zu, so entstand ein brauner Niederschlag; wartete man noch ein wenig mit dem Zufügen, so entstand ein heller, sich rasch von oben her braun färbender Niederschlag. Es scheint somit, als wenn wenigstens ein Teil des Permanganates nur zu Chlorid reduziert worden wäre, und dieses sich erst in Lösung weiter zu Chlorür zersetzte. Die Reaction ist dann nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$KMnO_4+2SiCl_4 = KCl+MnCl_3+2SiO_2+2Cl_2,$$
$$2KMnO_4+4SiCl_4 = 2KCl+2MnCl_2+4SiO_2+5Cl_2.$$

Chlorsaures Kalium erhitzte ich acht Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 370—380°. Da der Inhalt des Rohres noch nicht trocken zu sein schien, erhitzte ich weitere acht Stunden, auf 310—320°. Jetzt hatte der Inhalt eine gelbliche

Färbung angenommen, war aber auch noch nicht trocken und wurde deshalb noch weitere 16 Stunden, und zwar bis auf 370—380° erhitzt. Das Rohr zeigte jetzt keine weitere Veränderung. Beim Öffnen entwich viel Chlor, und der Rohrinhalt nahm, indem er trocknete, eine weisse Farbe an. Es hatte sich also flüssiges Chlor gebildet. Im Rückstande befanden sich Chlorkalium und Kieselerde. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2KClO_3 + 3SiCl_4 = 2KCl + 3SiO_2 + 6Cl_2.$$

IV. Einwirkung des Siliciumchlorides auf organische Verbindungen.

Von organischen Verbindungen untersuchte ich nur wenige auf ihr Verhalten zu Siliciumchlorid. Die untersuchten Körper enthielten alle Sauerstoff, bis auf einen, das **Dimethylanilin.** Dimethylanilin mischt sich mit Siliciumchlorid; die Flüssigkeit trübt sich jedoch bald, indem sie einen gelben flockigen Niederschlag ausscheidet. Dieser wächst in einigen Stunden zu einer dichten rotgelben Masse an, die wie eine Zusammenhäufung von vielen kleinen Krystallnadeln aussieht. Nach zwei Tagen schien der Inhalt nicht weiter verändert, weshalb das Rohr nun acht Stunden lang auf 180—190° erhitzt wurde. Jetzt enthielt es eine gelbe Flüssigkeit, auf der braune und einige weisse Öltropfen schwammen. Nach weiterem siebenstündigem, auf 340—350° gesteigertem Erhitzen schien die Menge des braunen Fettes etwas zugenommen zu haben. Nun wurde acht Stunden lang auf 390—400° erhitzt, wodurch der Inhalt des Rohres in eine braunrote teerartige Flüssigkeit verwandelt wurde, die sich in einem derartig fortgeschrittenen Zustande der Zersetzung befand, dass ihre Zusammensetzung sich nicht feststellen liess. Auch enthielt es Gase, die teils mit blauer, teils mit russender Flamme brannten.

Normale Buttersäure und Siliciumchlorid wirkten in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht aufeinander ein. Als ich sie jedoch miteinander sechs Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzte, so fand eine glatte Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$2C_3H_7COOH + SiCl_4 = SiO_2 + 2HCl + 2C_3H_7COCl.$$

Die Kieselerde schied sich als Gallerte ab. Das entstandene Butyrylchlorid wurde durch seinen Siedepunkt als solches nachgewiesen.

Genau so verlief auch die Reaction, als ich **Essigsäureanhydrid** mit Chlorsilicium acht Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzte:

$$2(CH_3CO)_2O + SiCl_4 = SiO_2 + 4CH_3COCl.$$

Auch hier schied sich die Kieselerde gallertförmig ab; das Acetylchlorid wurde durch die Höhe seines Siedepunktes und durch Zerlegung mittels Wasser, wobei Salzsäure und Essigsäure entstanden, nachgewiesen.

Phtalsäureanhydrid und Siliciumchlorid dagegen scheinen nicht aufeinander einzuwirken; denn als ich diese beiden Körper miteinander 37 Stunden lang erhitzte und dabei die Temperatur zuletzt sogar auf 390—400° steigerte, so zersetzte sich zwar schliesslich ein Teil des Anhydrides, jedoch nicht auf Kosten des Siliciumchlorides, das nachher ganz unverändert wieder gewonnen werden konnte.

Ameisensaures Blei erhitzte ich sechs Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 130—140°. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein sehr starker Druck. Da es noch nicht trocken war, wurde es wieder verschlossen und 16 Stunden lang, bis auf 240—250° erhitzt. Der Inhalt des Rohres zeigte sich nun nicht weiter verändert, und beim Öffnen war kein Druck mehr zu bemerken. Ausser überschüssigem Siliciumchlorid fanden sich Bleichlorid und Kieselerde vor. Die Reaction war nach der Gleichung verlaufen:

$$(HCOO)_2Pb + SiCl_4 = PbCl_2 + SiO_2 + 2HCl + 2CO.$$

Essigsaures Kalium erhitzte ich acht Stunden hindurch mit Siliciumchlorid auf 140—150°, und dann, da keine Veränderung im Aussehen wahrzunehmen war, noch acht Stunden auf 170—180°. Jetzt zeigte sich beim Öffnen die Umsetzung vollendet. Sie war glatt nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$2CH_3COOK + SiCl_4 = 2KCl + SiO_2 + 2CH_3COCl.$$

Das Acetylchlorid wurde durch seinen Siedepunkt und seine durch Wasser erfolgende Zersetzung in Essigsäure und Salzsäure nachgewiesen.

Buttersäure-Äthylester wurde in folgender Gleichung entsprechender Menge sechs Stunden lang mit Siliciumchlorid auf 150—160° erhitzt:

$$2C_3H_9COOC_2H_5 + SiCl_4 = 2C_3H_9COCl + 2C_2H_5Cl + SiO_2,$$

ohne dass diese beiden Körper aufeinander eingewirkt hätten. Es wurden nur geringe Mengen eines teerartigen Productes gebildet.

Äthyläther und Siliciumchlorid blieben, sechs Stunden lang miteinander auf 150—160° erhitzt, durchaus unverändert.

Sie waren in dem Verhältnisse angewandt worden, dass nachstehende Gleichung hätte erfüllt werden können:

$$2(C_2H_5)_2O + SiCl_4 = SiO_2 + 4C_2H_5Cl.$$

Dieser Umsatz trat jedoch nicht ein.

Paraldehyd, der sich mit Siliciumchlorid nach folgender Gleichung hätte umsetzen können:

$$2(C_2H_4O)_3 + 3SiCl_4 = 3SiO_2 + 6CH_3CCl_2,$$

wurde in entsprechendem Verhältnisse damit sechs Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Die Wandungen des Rohres zeigten sich nun bedeckt mit einer schwarzen kohligen Masse. Alle Flüssigkeit war verschwunden, und auch Druck war fast gar nicht vorhanden: es konnte nur ein schwacher Geruch nach Salzsäure und Aldehyd wahrgenommen werden.

Auch **Aceton** gab mit Siliciumchlorid keine bestimmbaren Producte. Eine Mischung beider Körper färbt sich sofort gelb, dann orange, dann braunrot, schliesslich dunkelbraun. In einem ersten Versuche erhitzte ich sie sechs Stunden lang im Rohre auf 130—140°. Dann fand sich darin eine braune Flüssigkeit, die aus verschiedenen nicht näher zu bestimmenden Zersetzungsproducten bestand, und schmutzig gefärbte Kieselgallerte. Beim Öffnen entwichen Gase, die nach Salzsäure, Essigsäure und Aldehyd rochen. Die Flüssigkeit verminderte sich hierbei stark. Sodann mischte ich 20g Aceton und 30g Siliciumchlorid, entsprechend der Gleichung:

$$2CO(CH_3)_2 + SiCl_4 = SiO_2 + 2(CH_3)_2CCl_2.$$

Diese Mischung liess ich erst in der Kälte stehen und destillierte sie dann. Ein farbloses Gemisch der unveränderten beiden Körper ging über, während im Rückstande kohlige und teerige Substanzen blieben. Das Destillat färbte sich sofort wieder, erst gelb, dann dunkel, und verhielt sich überhaupt gerade so, wie die ursprüngliche Mischung. Nachdem so durch mehrmaliges Destillieren nichts erreicht worden war, schloss ich das Gemenge in einen Kolben aus dünnem Glase ein, den ich, um jede Einwirkung der Luft fernzuhalten, zuschmolz. Auch hier trat jene Dunkelfärbung ein. Nach einigen Tagen jedoch platzte der Kolben. Er zersprang dabei in lauter kleine Splitter, die im ganzen Schranke umhergeschleudert wurden. Schon früher waren mir zweimal dünnwandige Kölbchen geplatzt, in denen ich Reste von Siliciumchlorid aufbewahrte. Diese Kölbchen waren in eine mit Wachs verschlossene Spitze ausgezogen; auch sie wurden in ganz kleine Stücke zersplittert. Alle drei Kolben wurden im Dunkeln aufbewahrt und bei allen war kein äusserer Anlass zur Explosion gegeben.

Benzophenon, von dem ich hoffte, es werde sich mit Siliciumchlorid nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2CO + SiCl_4 = SiO_2 + 2(C_6H_5)_2CCl_2$$

umsetzen, erhitzte ich mit jenem sechs Stunden lang auf 150—160°. Der Inhalt des Rohres bestand nun aus einer schweren braunen Flüssigkeit, zusammengesetzt aus Benzophenon, Siliciumchlorid und einem schwarzen, teerartigen Körper.

Schlussbetrachtung.

Stellen wir die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammen, so sehen wir, dass darin das Verhalten des Siliciumchlorides gegen Oxyde am eingehendsten untersucht wurde. Fast aus allen Gruppen des periodischen Systemes wurden Oxyde mit Siliciumchlorid erhitzt.

Von der ersten Untergruppe der ersten Familie, den Alkalimetallen, wurde kein Oxyd untersucht.

In der zweiten Untergruppe dieser Familie zeigte sich eine bedeutend grössere Reactionsfähigkeit des Silberoxydes gegenüber der des Kupferoxydes. Doch setzt auch dieses sich sehr leicht mit Siliciumchlorid um.

Von den Erdalkalien wirkt Beryllerde nur schwer auf Siliciumchlorid ein, und Magnesium wiederum etwas schwerer, als die sehr reactionsfähigen Oxyde des Calciums, Strontiums und Baryums.

Die Oxyde des Zinks, Cadmius und Quecksilbers setzen sich sehr leicht mit Siliciumchlorid um.

Von der dritten Familie wurden in der ersten Untergruppe Boresquioxyd, das sich fast gar nicht, und Thonerde, die sich äusserst leicht durch Siliciumchlorid angreifbar zeigte, sowie in der zweiten Untergruppe das leicht umzusetzende Thalliumoxydul untersucht.

In der ersten Untergruppe der folgenden Familie reagieren die Oxyde des Kohlenstoffes nicht mit Siliciumchlorid, während nach früheren Beobachtungen umgekehrt aus Chlorkohlenstoff und Siliciumoxyd eine Spur Kieselchlorid gebildet wird. Dagegen wirkt Siliciumchlorid auf Titanerde ein.

In der zweiten Untergruppe dieser Familie übertrifft Bleioxyd bedeutend das Zinndioxyd an Reactionsfähigkeit. Bleidioxyd setzt sich auch sehr leicht um, wird aber dabei unter

Chlorentwicklung zu Bleichlorid reduziert. Da im Rückstande sich kein Dioxyd, wohl aber viel Monoxyd fand, so scheint das Dioxyd zuerst zu Monoxyd reduziert und erst dann zu Dichlorid umgesetzt zu sein.

In der fünften Familie wurden nur Oxyde aus der zweiten Untergruppe untersucht. Phosphorpentoxyd setzt sich kaum um, Arsentrioxyd dagegen ohne Schwierigkeit. Von den Oxyden des Antimons und Wismutes wurden die niederen glatt, die höheren unter Reduction und Entwicklung von freiem Chlor in Trichloride übergeführt.

Chromsequioxyd wurde nur sehr schwer von Siliciumchlorid angegriffen, Chromsäureanhydrid, ebenso wie die diesem entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Molybdäns, Wolframs und Urans sehr leicht, wobei diese Säureanhydride teils zu niederen Chloriden und Oxyden reduziert, teils in Oxychloride übergeführt wurden, sodass jedes Mal mehrere Reactionsproducte neben einander auftraten. Molybdändioxyd wurde teilweise in Molybdäntetrachlorid oder vielleicht in ein Gemisch aus Tri- und Pentachlorid übergeführt.

Aus der zweiten Untergruppe der sechsten Familie untersuchte ich kein Oxyd, doch wird nach früheren Beobachtungen dem Schwefeltrioxyd der Sauerstoff durch Siliciumchlorid zum Teile entzogen unter Bildung von Pyrochlorid.

Das Oxyd und das Superoxyd des Mangans werden durch Siliciumchlorid reduziert, und zwar dieses bedeutend leichter als jenes.

Dies ist das einzige Element der siebenten Familie, dessen Oxyde ich mit Siliciumchlorid behandelte; aus der achten Familie zog ich die Oxyde des Eisens, Kobalts und Nickels in den Kreis meiner Beobachtungen, von denen die des ersteren sehr leicht, die der beiden anderen ziemlich langsam angegriffen wurden.

Alle untersuchten Oxyde, mit Ausnahme derer des Kohlenstoffs, setzen sich demnach mit Siliciumchlorid unter Bildung von Kieselerde um. Diejenigen Oxyde, deren Elemente entsprechende Chlorverbindungen bilden, werden in diese übergeführt; diejenigen, bei denen dies nicht der Fall ist, werden teils, wenn es diese giebt, in Oxychloride verwandelt, teils, was auch neben der Bildung von Oxychloriden stets erfolgt, reduziert. Auf die so entstandenen niederen Oxyde wirkt dann das Siliciumchlorid weiter ein.

In den einzelnen Halbfamilien des periodischen Systemes nimmt die Umsetzungsfähigkeit der Oxyde mit Siliciumchlorid mit steigendem Atomgewicht der Elemente zu.

Den Oxyden ganz ähnlich verhielten sich die Salze sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren, die sich mit Siliciumchlorid meist gerade so umsetzten, als wären sie ein Gemisch von Säureanhydrid und basischem Oxyd. Ich untersuchte je ein Salz der Salpetersäure, salpetrigen Säure, Chromsäure, Dichromsäure, Schwefelsäure, Übermangansäure, Chlorsäure, sowie drei der Kohlensäure, die alle dieses Verhalten zeigten. Nur schwefligsaures Natrium wurde nicht und tetraborsaures Natrium kaum angegriffen. Man hätte vielleicht erwarten können, dass sich Silicate bilden würden; das geschah indessen nur in einem Falle, secundär und in beschränkter Weise, als die entstandene Kieselerde mit einem alkalischen Oxyde stark erhitzt wurde. Von den beobachteten Reactionen ist, wie schon oben erwähnt, die des Siliciumchlorides mit salpetrigsaurem Salz vielleicht praktisch zu verwenden, zur Darstellung von Nitrosylchlorid.

Von sauerstofffreien anorganischen Verbindungen wurden hauptsächlich die Sulfide einer Prüfung auf ihr Verhalten zu Siliciumchlorid unterzogen, aber stets ohne irgend eine Umsetzung zu erhalten. Ich hatte gehofft, vielleicht in einigen Fällen Siliciumsulfid und das Chlorid des vorher mit dem Schwefel verbunden gewesenen Elementes zu erhalten, aber die Verwandtschaft des Siliciums zum Schwefel steht hinter der dieses Elementes zum Sauerstoff zu sehr zurück.

Auch den Einfluss einiger Halogenverbindungen auf Siliciumchlorid habe ich untersucht. Fluorcalcium und Chlorschwefel blieben ohne Einwirkung darauf, während Bromkalium und Jodkalium unerwarteter Weise reagierten. Es schieden sich unter Bildung von Chlorkalium Brom, beziehungsweise Jod, und Silicium aus, die sich, wie es scheint, erst bei höheren als den angewandten Temperaturen mit einander zu verbinden vermögen.

Von den mit Siliciumchlorid erhitzten Elementen blieben Schwefel und Eisen ohne Einwirkung, während Beryllium, Magnesium, Zink und Aluminium in ganz geringem Masse reduzierend wirkten.

Unter den organischen Verbindungen untersuchte ich, abgesehen vom Dimethylanilin, nur Sauerstoff enthaltende und kam dabei zu folgenden Ergebnissen.

Buttersäure wurde glatt in ihr Chlorid verwandelt.

Essigsäureanhydrid gab Essigsäurechlorid; dagegen blieb Phtalsäureanhydrid durchaus unangegriffen. Siliciumchlorid wirkt demnach vielleicht nur in der Fettreihe auf Anhydride

unter Chloridbildung ein, während in der aromatischen Reihe seine Wirkung der des Phosphorchlorides nachsteht.

Essigsaures Salz gab mit Siliciumchlorid Essigsäurechlorid, Chlormetall und Kieselerde, während ameisensaures Salz statt des nicht existenzfähigen Ameisensäurechlorides Salzsäure und Kohlenoxyd lieferte.

Aceton, Benzophenon und Paraldehyd gaben keine definierbaren Umsetzungsproducte.

Äthyläther und Buttersäure-Äthylester wirken auf Siliciumchlorid gar nicht ein, trotzdem man hier bei der grossen Verwandtschaft des Siliciums zum Sauerstoff die Bildung von organischen Chloriden hätte erwarten sollen. Jedoch scheint gerade der zwei Kohlenstoffatome verbindende Sauerstoff von Siliciumchlorid besonders schwierig angegriffen zu werden, wie dies sich ja auch beim Phtalsäureanhydrid zeigte.

Mit Dimethylanilin und Siliciumchlorid erhielt ich bei den angewandten hohen Temperaturen nur die Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung.

Die Hoffnung, in dem Siliciumchlorid ein bequemes und wirksames Mittel zu finden, Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, hat sich demnach nicht erfüllt. In vielen Fällen lässt es im Stich, und wenn es, wie bei der Darstellung von Säurechlorid aus Säure, anwendbar ist, so kann dies Ergebnis doch durch die bisher schon zur Verfügung stehenden Mittel besser erreicht werden.

Auch unter den übrigen Reactionen des Siliciumchlorides findet sich, vielleicht mit Ausnahme der Darstellung von Nitrosylchlorid aus salpetrigsaurem Salz, keine, die einer ausgedehnteren Anwendung fähig wäre. Dies wird jedenfalls so lange zutreffen, bis nicht die Darstellungsmethoden des Siliciumchlorides derartig verbessert sein werden, dass man mit Leichtigkeit grössere Mengen davon darzustellen im Stande ist. Dann werden wohl viele der besprochenen Umsetzungen nicht mehr nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse besitzen.